N° d'enregistrement
au C.N.R.S. : **A.O.8616**

THESE DE DOCTORAT D'ETAT

ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée à

L'UNIVERSITE PARIS VI

par

Melle **Claude BINET du JASSONNEIX**

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES

Sujet de la Thèse : Sur des composés méthyldichlorovinyliques : Préparation et utilisation pour la synthèse de composés polyèniques, pyroniques et cyclopenténiques.

Soutenue le 25 JUIN 1973 devant la Commission d'examen :

MM. **M. JULIA** : Président

P. MAITTE, **M. GAUDEMAR** } Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548019_0030

N° d'enregistrement
au C.N.R.S. : **A.O.8616**

THESE DE DOCTORAT D'ETAT

ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée à

L'UNIVERSITE PARIS VI

par

Melle **Claude BINET du JASSONNEIX**

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES

Sujet de la Thèse : Sur des composés méthyldichlorovinyliques : Préparation et utilisation pour la synthèse de composés polyèniques, pyroniques et cyclopenténiques.

Soutenue le 25 JUIN 1973 devant la Commission d'examen :

MM. **M. JULIA** : Président

P. MAITTE
M. GAUDEMAR } Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été réalisé sous la direction de Monsieur le Professeur Marc JULIA. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici toute ma reconnaissance pour les précieux conseils et les encouragements qu'il m'a prodigués.

Les manipulations ont été effectuées dans les laboratoires de Chimie Organique de 1ère Année de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris où Monsieur Paul JULLIEN a eu la gentillesse de m'accueillir.

Je remercie Monsieur le Professeur MAITTE qui me fait l'honneur de faire partie de ce jury.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur GAUDEMAR qui a bien voulu me permettre d'effectuer dans son laboratoire quelques manipulations et qui a accepté de participer à ce jury.

Que Monsieur le Professeur SIGWALT veuille bien agréer mes sincères remerciements pour les facilités qu'il a bien voulu m'accorder.

Les spectres I.R. et U.V. ont été enregistrés au Laboratoire de Spectroscopie de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (Service de Mademoiselle le Professeur QUINTIN) par Madame BEYNEL et Madame VOYRON. Les spectres de RMN ont été enregistrés par Madame POUET (Service de Madame SIMONNIN). Les spectres de masse ont été enregistrés au laboratoire de Spectrochimie Moléculaire sous la Direction de Monsieur le Professeur DIZABO. Les microanalyses ont été faites par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S.

A tous j'exprime mes plus vifs remerciements.

Enfin je remercie tout particulièrement Madame DEVILLE, Madame MICHEL, Mademoiselle CAREL pour leur collaboration surtout dans les moments difficiles qui ont précédé l'achèvement de ce travail.

Que mes amis et mes camarades de laboratoire trouvent ici l'expression de ma sympathie.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	1
Bibliographie	9
CHAPITRE I	
Synthèse d'aldéhydes, d'alcools et d'acides polyéniques vinylogues de la méthyl β,β-dichloracroléine	12
A - Mise au point de la préparation de la méthyl β,β-dichloracroléine	12
B - Aldéhydes, Alcools, Acides polyéniques vinylogues de la méthyl β,β-dichloracroléine	15
Tableau I : Schémas réactionnels	17
Tableau II : Spectres U.V. d'aldéhydes dichlorovinyliques, de leurs dinitro-2,4 phénylhydrazones, de leurs semi-carbazones et de leurs acétals	22
Tableau III: Spectres U.V. d'acides et d'alcools dichlorovinyliques	23
Tableau IV : Influence de la présence de 1 ou 2 groupements méthyles sur le spectre U.V. des composés dichlorovinyliques	24
Précisions valables pour l'ensemble des parties expérimentales de l'exposé	25
Partie expérimentale - A -	27
Partie expérimentale - B -	30
Bibliographie	43
CHAPITRE II	
Etude du comportement en milieu acide d'alcools secondaires porteurs du groupement α-méthyldichlorovinylique	46
Synthèse de pyrones-2 à partir de composés carbonylés ∂-dichlorovinyliques	
A - Alcools aromatiques	53
B - Diols acétyléniques	57
C - Alcool aromatique acétylénique. Synthèse d'α-pyrones	63

Pages

Tableau I : Données spectrales d'α-pyrones 67-68
Tableau II : Données spectrales d'acides cinnamiques et polyéniques 69-71

Partie Expérimentale
Partie A 73
Partie B 77
Partie C 85
Bibliographie 93

CHAPITRE III

Synthèse des γ-hydroxypyrones par cyclisation de cétones α-(β,β-dichlorovinyliques)α'-acétyléniques 97

Tableau I : Constantes physiques, Spectres U.V. et I.R. de chloro-1,3 ou 4 phényl-4 butène-3 ones-2 et de leurs dérivés caractéristiques 106
Tableau II : Pourcentages de produits α ou γ méthoxylés résultant de la méthylation par le diazométhane d'hydroxy-4 pyrones-2 et d'hydroxy-4 coumarines 110
Tableau III : Données spectrales de cétones α-dichlorovinyliques α'-acétyléniques 111
Tableau IV : Données spectrales d'hydroxy-4 pyrones-2 112
Tableau V : " " de méthoxy-4 pyrones-2 116
Tableau VI : " " de méthoxy-2 pyrones-4 121

Partie Expérimentale 123
Bibliographie 138

CHAPITRE IV

Etude du comportement en milieu acide de β,β-dichlorovinylstyrylcétones. Essais de synthèse de dihydro-5,6 hydroxy-4 pyrones-2 141
- A - Etude du comportement en milieu acide de β,β-dichlorovinylstyrylcétones 144
Tableau I : Données spectrales de cétones αou γ-dichlorovinyliques 150-151

Pages

Tableau II : Influence ± bathochromique des groupements méthyle ou vinyle chez les cétones dichlorovinyliques 152

Tableau III : Comportement des β,β-dichlorovinylstyryl-cétones en milieu acide 157

Tableau IV : Hydrolyse du composé phosphaté 18 161

Tableau V : Réactions de la chloro-3 hydroxy-5 méthyl-2 phényl-4 cyclopentène-2 one 162

Tableau VI : Spectres de RMN du phosphate 18 et de composés cyclopenténoniques dérivés 163

Tableau VII : Spectres de PMN de cyclopentène-3 diones -1,2 165

Tableau VIII : Spectres de RMN de composés cyclobutaniques dimères de cyclopentadiènones 174

Tableau IX : Résultats des diverses manipulations effectuées au cours de l'hydrolyse du phosphate 18 178

Tableau X : Données spectrales de cyclopentène-4 diones -1,3 179

Tableau XI : Données spectrales d'hydroxy-2 cyclopentène -2 ones 183

Tableau XII: Données spectrales de cyclopentène-2 ones et de leurs époxydes 184

- B - Essai de synthèse de dihydro-5,6 alcoxy-4 pyrones-2 189

- C - Synthèse de la dihydro-5,6 hydroxy-4 méthyl-3 phényl-6 pyrone-2 190

Tableau XIII : Données spectrales de dihydro-5,6 alcoxy-4 pyrones-2 193-194

Partie expérimentale

Partie A 195

Partie B 237

Partie C 238

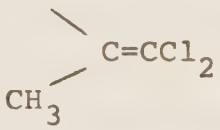
Bibliographie 243

CONCLUSION 248

INTRODUCTION

Les aldéhydes et acétals, les cétones et les alcools dichlorovinyliques présentent des propriétés intéressantes.

Dans ce travail nous nous sommes proposés d'étudier principalement des composés porteurs du groupement méthyldichlorovinylique :



E. Levas et ses collaborateurs après avoir préparé en 1951 la β,β-dichloracroléine ont consacré aux polyhalogénoacroléines $CX_2=CX-CHO$ de nombreux travaux dont on trouve les références bibliographiques dans une mise au point en 1965 [1].

On sait qu'il est possible de préparer le vinylogue d'un aldéhyde par condensation de son acétal avec un éther vinylique en présence de divers catalyseurs : BF_3, $FeCl_3$, $ZnCl_2$ [2] :

$$R-CH(OR')_2 \xrightarrow[H^+]{CH_2=CHOR'} R-CH(OR')-CH_2-CH(OR')_2 \longrightarrow R-CH=CH-CHO$$

Cette réaction répétée plusieurs fois permet d'aboutir aux aldéhydes $R-(CH=CH)_n-CHO$.

M. Julia et J. Bullot [3] ont ainsi préparé plusieurs aldéhydes $Cl_2C=CH-(CH=CH)_n-CHO$ 1 homologues de la β,β-dichloracroléine par condensation d'acétals dichlorovinyliques avec l'oxyde d'éthyle et de vinyle.

M. Julia et J. Bouchaudon[4a, b] en poursuivant ces travaux ont obtenu le terme supérieur 1 avec n = 4. Pour n = 1, 2, 3 et 4 les aldéhydes ont été oxydés en acides et réduits en alcools. En utilisant l'oxyde d'éthyle et de propènyle ils ont introduit dans la chaîne des groupes méthyles dont les positions répondent à la règle isoprènique. On remarquera que le premier méthyle se trouve en γ par rapport au groupement dichloré. Ils ont pu ainsi faire la synthèse de :

$Cl_2C=CH-CH=C(CH_3)-CHO$, $Cl_2C=CH-CH=C(CH_3)-CH=CH-CHO$

$Cl_2C=CH-CH=C(CH_3)-CH=CH-CH=C(CH_3)-CHO$

puis celle du dichloro 1,1-méthyl-3 pentadiène-1,3 al-5 :

$Cl_2C=CH-C(CH_3)=CH-CHO$ où le méthyle est en β,

à partir de la méthyl β,β-dichlorovinylcétone 2[6] par une autre méthode

$Cl_2C=CH-CO-CH_3$ 2

Zakharkin[5c] a montré que l'on pouvait éviter les acétalisations intermédiaires en traitant directement l'acétal-éther par $KHSO_4$ et remplacer dans la condensation initiale l'acétal par le chloroacétal[5a et b] :

$$CCl_4 + CH_2=CH-OC_2H_5 \longrightarrow Cl_3C-CH_2-CHCl-OC_2H_5 \longrightarrow Cl_2C=CH-CHCl-OC_2H_5$$

$$Cl_2C=CH-CH(OC_2H_5)_2 \xleftarrow{Et\ ONa}$$

$$Cl_2C=CH-CH=CH-CHO \longleftarrow Cl_2C=CH-\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH\begin{matrix}Cl\\ \diagdown\\ OC_2H_5\end{matrix}$$

$$CH_2=CH-OC_2H_5$$

Hormis les polyhalogénoacroléines $CX_2=CX-CHO$ (1) seulement trois β,β-dichloroacroléines α-substituées sont connues :

- l'α-phényl-β,β-dichloracroléine préparée récemment par Raulet et Levas[7] par l'action d'un P-ylure sur une acétal-cétone :

$$Ar-CO-CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{PR_3=CX_2} CX_2=CAr-CH(OC_2H_5)_2 \longrightarrow CX_2=\underset{\displaystyle Ar}{\underset{|}{C}}-CHO$$

- l'α-p-tolyl β,β-dichloracroléine isolée sous forme de dinitrophénylhydrazone[8].

- l'α-méthyl β,β-dichloracroléine 3 obtenue par oxydation de l'alcool correspondant par Kundiger et Morris[9]

$Cl_2C=C(CH_3)-CHO$ 3

Il nous a semblé intéressant tout d'abord de simplifier la préparation de 3 puis de préparer les vinylogues en partant de son acétal[9]. Nous avons obtenu le dichloro-5,5 méthyl-4 pentadiène-2,4 al 4 et le dichloro-7,7 diméthyl-2,6 heptatriène -2,4,6 al 5 , ce dernier en remplaçant l'oxyde d'éthyle et de vinyle par l'oxyde d'éthyle et de propènyle.

$Cl_2C=C(CH_3)-CH=CH-CHO$ 4

$Cl_2C=C(CH_3)-CH=CH-CH=C(CH_3)-CHO$ 5

Les aldéhydes ont été oxydés en acides et réduits en alcools.

Nous étudierons l'effet plus ou moins bathochromique du méthyle en α du groupement dichloré sur les longueurs d'onde d'absorption en lumière U.V. de ces différents composés, et nous les comparerons à ceux possèdant un méthyle en β ou γ.

Les polyhalogénoacroléines et leurs vinylogues peuvent être transformées avec de bons rendements à l'aide de dérivés de Grignard en alcools secondaires[10,11] sur lesquels on a essayé de généraliser la réaction de transposition allylique des carbinols monochlorovinyliques décrite par Jones et Weedon[12]. En effet on a pu étendre à des degrés d'oxydation supérieurs la réaction classique de transposition allylique :

quand le C en β de l'hydroxyle est substitué

- par un groupement X ce qui conduit aux aldéhydes α,β-éthyléniques :

$X = O\,Et$ [13]

$X = S\text{-}COCH_3$ [14,15]

$X = Cl$ [12,6,16]

- par des groupements X_2 (X = Cl) ce qui conduit aux acides α,β-éthyléniques :

Toutefois les premiers essais de transposition de carbinols tertiaires dichlorovinyliques ne furent pas couronnés de succès et cet échec fut attribué à l'influence défavorable du deuxième atome de chlore[17]. Puis des résultats intéressants furent obtenus par Nesmeyanov et ses collaborateurs[10,18] pour les alcools secondaires où R est aromatique ou par Zakharkin[19] et par M. Julia et J. Bullot[3,20] pour l'alcool vinylogue

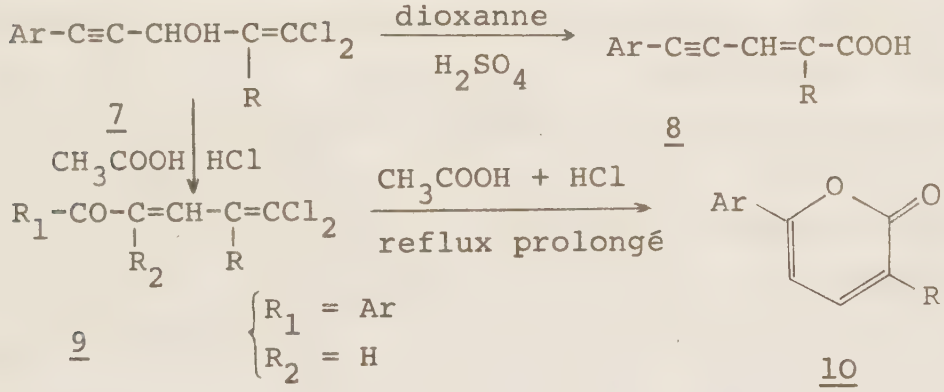
$$C_6H_5\text{-}CHOH\text{-}(CH{=}CH)_n\text{-}C(R'){=}CCl_2 \quad \underline{6}$$

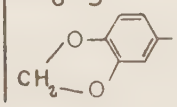
avec n = 1 et R' = H qui se transpose en acide cinnamylidène acétique alors que pour n = 2 ce fut un échec[20 b].

M. Julia et J. Bullot[11,21] ont transformé les alcools acétyléniques $R\text{-}C{\equiv}C\text{-}CHOH\text{-}CH{=}CCl_2$ dans certaines conditions en acides α-éthyléniques γ-acétyléniques.

Dans la partie théorique du deuxième chapitre de notre travail nous ferons une brève revue des études qui mirent en évidence les grandes différences de comportement des alcools polyhalogénovinyliques selon leur classe (secondaire ou tertiaire), le nombre d'halogènes sur la double liaison (2 ou 3), la nature du milieu réactionnel acide et la nature des radicaux fixés sur la fonction alcool. Sachant d'autre part à la suite des travaux de Braude et de ses collaborateurs[22] que les substituants α ou β ou γ méthyle sur le système allylique changent considérablement la vitesse d'isomérisation des alcools allyliques, nous avons entrepris l'étude du comportement en milieu acide d'alcools et de diols secondaires porteurs du groupement

méthyldichlorovinylique préparés par action du bromure de phénylmagnésium, du dibromure d'éthynylmagnésium et du bromure de phényléthynylmagnésium sur l'α-méthyl β,β-dichloracroléine 3 et sur ses vinylogues 4 et 5. L'alcool acétylènique 7b s'est comporté dans les différents milieux acides comme son homologue sans méthyle[11,21] : dans le dioxanne sulfurique par transposition allylique il se transforme en acide α-éthylènique γ-acétylènique 8b et en milieu acétique-chlorhydrique par mise en jeu de la triple liaison il s'isomérise en cétone diènique 9b qui par reflux plus prolongé se cyclise en phényl-6 méthyl-3 pyrone-2 10b



	Ar	R
a	C_6H_5-	H
b	C_6H_5-	CH_3
c		H

En effet le passage de $-C(R)=CCl_2$ à $=C(R)-COOH$ avec R = H ou CH_3 ou Cl, est aisé dans le cas des cétones 9 quand R_1 est aromatique[21,23,24,25,26,27,28] et R_2 = H ou même CH_3[24]. On obtient facilement le produit hétérocyclique par l'intermédiaire de la forme ènolique de la cétone.

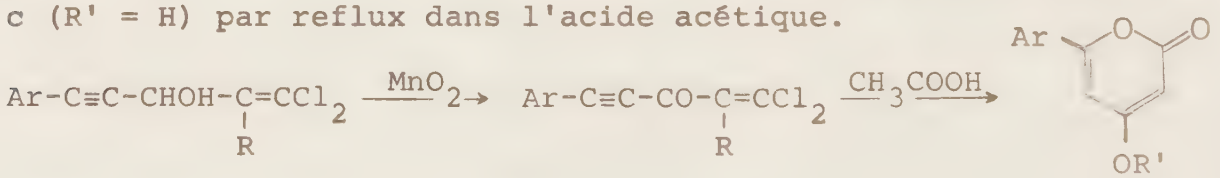
Si $R_1 = CH_3$ l'influence des groupements latéraux R_2 et R devient déterminante sur la possibilité de cyclisation : quand $R_2 = R = H$ Zakharkin[26] a pu préparer la méthyl-6 pyrone-2 tandis qu'il n'a pas pu cycliser[24] la cétone 9 où $R_2 = CH_3$ e R = H.

Avec des substituants latéraux pouvant accepter des électrons par effet mésomère la cyclisation peut avoir lieu :

Zakharkin[24] quand R_2 = COOEt et Pilard[29] quand $R_2 = C_6H_5$ ou α-naphtyl ont obtenu des pyrones-2 substituées en 5. Nous verrons si décidément l'introduction d'un méthyle latéral est néfaste en essayant de cycliser la cétone 9 ou R_2 = H et R = CH_3.

Nous savons que dans le cas des aldéhydes 9 R = R_1 = H R_2 = [5c] ou $R_2 = C_6H_5$ ou pentyl ou cyclohexyl[29] les rendements en pyrones-2 ne sont pas très bons. Nous tenterons cependant d'obtenir la méthyl-3 pyrone-2 ou méthyl-3 coumaline en partant du dichloro-5,5 méthyl-4 pentadiène-2,4 al 4 préparé au début de notre travail.

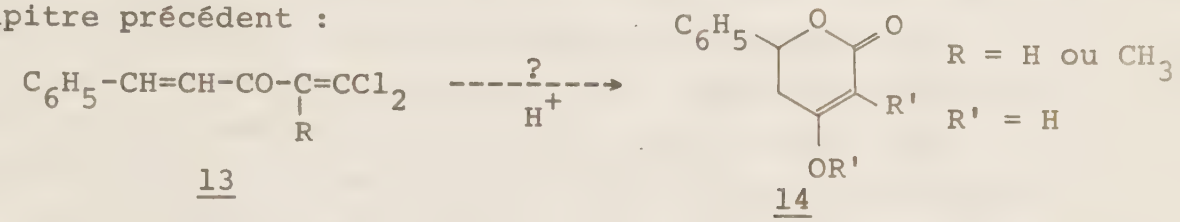
Nous consacrerons le troisième chapitre à la préparation d'hydroxy-4 pyrones-2 12. Il était séduisant en effet d'étendre à un degré d'oxydation supérieur la méthode de transposition anionotropique avec cyclisation en milieu acide des alcools α-acétylèniques α'-dichlorovinyliques 7 dont nous venons de voir un nouvel exemple dans le chapitre précédent. Nous avons oxydé par le bioxyde de manganèse les alcools 7a, b, c en cétones 11a, b, c que nous avons cyclisées en hydroxy-4 pyrones-2 12a, b, c (R' = H) par reflux dans l'acide acétique.



7 11 12

La méthylation par le diazométhane nous permettra de préparer les α-pyrones méthoxylées en 4 12a, b, c (R' = CH_3) telle que la méthoxy-4 paracotoïne 12c (R' = CH_3) isolée par Mors, Gottlieb et Djerassi[30] du bois de rose de l'Amazonie (Aniba Duckei Kostermans de la famille des Lauracées). D'autres produits naturels à structure pyronique sont doués de propriétés pharmacologiques, par exemple les alcoxy-4 dihydro-5,6 pyrones-2[31]. C'est pourquoi dans un quatrième chapitre nous avons essayé de faire la synthèse de dihydro-5,6 hydroxy-4 pyrones-2 14 (R = H ou CH_3, R' = H). Nous espérions y arriver par l'extension a

cétones dièniques 13 (R = H ou CH_3), de la méthode de cyclisation en milieu acide des cétones acétylèniques 11 étudiées dans le chapitre précédent :



13 14

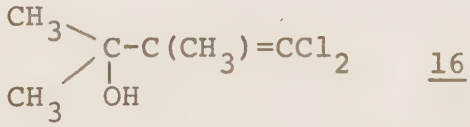
Nous avons préparé les cétones 13 (R = H ou CH_3) en condensant en présence d'acide chlorhydrique gazeux le benzaldéhyde avec la méthyl-β,β-dichlorovinylcétone[6] 2 ou la méthyl α-méthyl β,β-dichlorovinylcétone[32] 15

$$Cl_2C=C(CH_3)-CO-CH_3$$

obtenues selon la méthode de M. Julia[6].

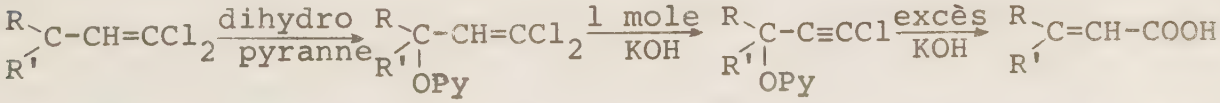
Nous étudierons la cétone 15 en comparaison avec la méthyl β,β-dichlorovinylcétone[6] :

- l'action de l'éthylate de sodium permettant de transformer les cétones dichlorovinyliques en esters β-cétoniques[6,33] nous devons obtenir facilement le méthylacétylacétate d'éthyle[34]
- la condensation avec l'iodure de méthylmagnésium nous permettra de préparer l'alcool tertiaire 16 puis son éther tétrahydropyrannylé



16

Julia et Surzur[16] dans une étude sur les alcools β,β-dichlorovinyliques ont montré que le traitement par la potasse, qui conduit aux acides éthyléniques, se fait par passage par un intermédiaire chloroacétylènique :



Pour confirmer cette hypothèse l'alcool 16 porteur d'un méthyle sur le carbone 2 ne doit pas nous donner d'acide β-méthyl tiglique.

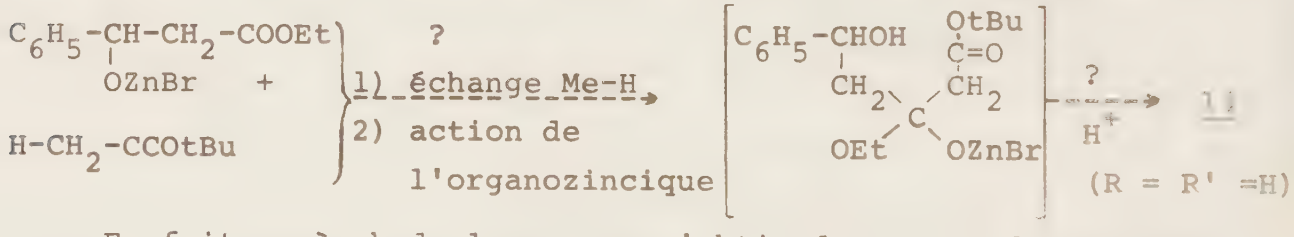
Sanchez et ses collaborateurs[32] ayant préparé les cétones

C_6H_5-CO-C(R)=CCl_2 avec R = H ou CH_3

nous pourrons faire d'intéressantes comparaisons de leurs propriétés physiques avec celles des cétones vinylogues 13.

Nous verrons que le traitement dans des milieux acides variés des cétones 13 (R = H ou CH_3) ne donne en aucun cas les dihydro-5,6 pyrones-2 14 (R' = H) attendues, mais leur comportement est différent selon que R = H ou CH_3. Dans le cas de la cétone 13 (R = CH_3) par traitement par l'acide polyphosphorique nous avons obtenu un produit phosphaté. Nous serons donc amenés à en élucider la structure et à étudier le mélange de produits qu'il donne par hydrolyse chlorhydrique et qui sont apparentés à la phényl-4 cyclopentène-2 ol-5 one.

Dans la deuxième partie du quatrième chapitre nous pensions, à la suite des travaux de Hauser[35] qui ont montré l'importance de la réaction d'échange "Métal-Hydrogène" (Me-H) que la synthèse de la dihydro-5,6 hydroxy-4 phényl-6 pyrone-2 14 (R = R' = H)[36] serait possible en mettant en présence d'acétate de tertiobutyle l'organozincique issu de la réaction de Réformatsky entre le benzaldéhyde et le bromacétate d'éthyle[37] selon le schéma :



En fait après hydrolyse nous n'obtiendrons pas de fraction acide, donc pas d'hydroxy-4 pyrone-2.

Finalement nous devrons pour préparer la dihydro-5,6 éthoxy-4 méthyl-3 pyrone-2 14 (R = CH_3, R' = C_2H_5) suivre la méthode générale de synthèse de dihydro-5,6 alcoxy-4 pyrones-2[36, 38, 39, 40, 41] dont le principe consiste à faire une réaction de Réformatsky modifiée par Ziegler[42] entre le γ-bromo β-alcoxycrotonate d'éthyle[43] et un aldéhyde, puis à cycliser le produit obtenu.

BIBLIOGRAPHIE

1 - M. et Mme E. Levas, Bull. Soc. Chim., 1965, 1598

2 - R.I. Hoaglin et D.H. Hirsh, J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 3468

3 - M. Julia et J. Bullot, C.R. Acad. Sci., 1959, 249, 129

4 - a) M. Julia et J. Bouchaudon, C.R. Acad. Sci., 1961, 253, 1111

b) J. Bouchaudon, Thèse Ingénieur-Docteur, Paris 1962

5 - a) A.N. Nesmeyanov, R. Kh. Freidlina et L.I. Zakharkin,
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1954, 97, 91
Chem. Abstr., 1955, 49, 8793

b) L.I. Zakharkin, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1955, 105, 985
Chem. Abstr., 1956, 50, 11237

c) L.I. Zakharkin et L.P. Sorokina, Izvest. Akad. Nauk SSSR
Otdel. Khim. Nauk, 1960, 1583
Bull. Acad. Sci. URSS, Div. Chem. Sci., 1960, 1473
Chem. Abstr., 1961, 55, 9276

6 - M. Julia, Ann. Chim. , 1950(12), 5, 595

7 - C. Raulet et E. Levas, C.R. Acad. Sci., ser. C., 1970, 270,1467

8 - R.L. Tse et M.S. Newmann, J. Org. Chem., 1956, 21, 638

9 - D.G. Kundiger et G.F. Morris, J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 5988

10 - A.N. Nesmeyanov, R.Kh. Freidlina et L.I. Zakharkin,
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1954, 99, 781
Chem. Abstr., 1955, 49, 15797

11 - M. Julia et J. Bullot, Bull. Soc. Chim., 1959, 1828

12 - E.R.H. Jones et B.C.L. Weedon, J. Chem. Soc., 1946, 937

13 - a) J.F. Arens et D.A. Van Dorp, Rec. Trav. Chim., Pays-Bas,
1948, 67, 973 et 1951, 70, 289

b) E.A. Braude et O.H. Wheeler, J. Chem. Soc., 1955, 320

14 - H. Bader, J. Chem. Soc., 1956, 116

15 - R.E. Ireland et J.A. Marshall, J. Org. Chem., 1962, 27, 1620

16 - M. Julia et J.M. Surzur, Bull. Soc. Chim., 1956, 1626

17 - I.M. Hailbron, E.R.H. Jones et M. Julia, J. Chem. Soc. 1949, 1430

18 - L.I. Zakharkin, Izvest. Akad. Nauk SSSR Otdel. Khim. Nauk, 1956, 313 - Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci., 1956, 303
Chem. Abstr. 1956, 50, 15492

19 - L.I. Zakharkin et L.P. Sorokina, Izvest. Akad. Nauk SSSR Otdel. Khim. Nauk, 1959, 936
Chem. Abstr. 1960, 54, 1402f

20 - a) M. Julia et J. Bullot, Bull. Soc. Chim., 1960, 28
b) J. Bullot, Thèse d'Ingénieur-Docteur, Paris 1959

21 - M. Julia et J. Bullot, C.R. Acad. Sci., 1958, 246, 3648

22 - a) E.A. Braude et C.J. Timmons, J. Chem. Soc., 1950, 2000 et 2007
b) E.A. Braude, J.A. Cole, E.A. Evans et C.J. Timmons, Nature, 1956, 177, 1167
c) E.A. Braude et E.R.H. Jones, J. Chem. Soc., 1946, 122 et 128

23 - M. Julia et J. Bullot, Bull. Soc. Chim., 1960, 23

24 - L.I. Zakharkin et L.P. Sorokina, Izvest. Akad. Nauk SSSR Otdel. Khim. Nauk, 1958, 1445
Chem. Abstr. 1959, 53, 8130

25 - L.I. Zakharkin et L.P. Sorokina, Izvest. Akad. Nauk SSSR Otdel. Khim. Nauk, 1962, 287
Chem. Abstr. 1962, 57, 12417

26 - L.P. Sorokina et L.I. Zakharkin, Izvest. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim., 1964(1), 73
Chem. Abstr. 1964, 60, 9233

27 - I. Maesvkii, V. Yu, S.V. Sokolovskaya et I.P. Komkov, Khim. Geterotsikl Soedin, 1968, 4, 592
Chem. Abstr. 1969, 70, 37602 u

28 - M. Le Corre et E. Levas, C.R. Acad. Sci., 1965, 260, 3414

29 - J. Pilard, Thèse Ingénieur-Docteur, Paris, 1964

30 - W.B. Mors, O.R. Gottlieb et C. Djerassi, J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 4507

31 - W.B. Mors, M.T. Magalhaes et O.R. Gottlieb, Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe, Springer Verlag Vienne, 1962, 20, 131

32 - J. Scott Searles, R.A. Sanchez, R.L. Soulen et D.G. Kundiger, J. Org. Chem., 1967(9), 32, 2655

33 - F. Pochas, A. Le Coq et E. Levas, C.R. Acad. Sci., 1966, 262, Série C, 135

34 - E.A. Mistryukov, Izvest. Akad. Nauk SSSR
Otdel. Khim. Nauk, 1961, 1512
Bull. Acad. Sci. USSR, 1961, 1406
Chem. Abstr. , 1962, 56, 400a

35 - C.R. Hauser et W.H. Puterbaugh, J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, 4756

36 - E.B. Reid et W.R. Ruby, J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 1054

37 - C.R. Hauser et D.S. Breslow, Organic Syntheses, Collective Volume 3, 408(1955)

38 - F. Kogl et O.A. de Bruin, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1950, 69, 729

39 - D.G.F.R. Kostermans, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1951, 70, 79

40 - M.W. Klohs, F. Keller, R.E. Williams, J. Org. Chem., 1959, 24, 1829

41 - K. Viswanathan et S. Swaminathan, Proc. Indian Acad. Sci., 1960, 52 A, 63. Chem. Abstr., 1961, 55, 4492

42 - K. Ziegler, W. Schumann et E. Winkelmann, Ann., 1942, 551, 120

43 - A.Wohl et K. Jaschinowski, Ber., 1921, 54, 480

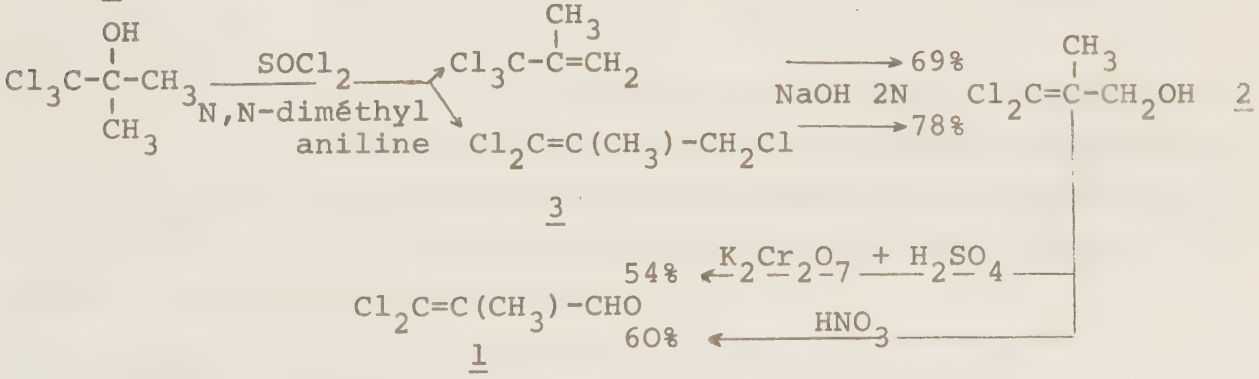
CHAPITRE I

Synthèse d'aldéhydes, d'alcools et d'acides polyèniques vinylogues de la méthyl β,β-dichloracroléine

-A-

Nous consacrerons la première partie de ce chapitre à une mise au point de la préparation de la méthyl β,β-dichloracroléine dont l'acétal sera notre produit de départ pour la synthèse d'aldéhydes vinylogues.

Le dichloro-3,3 méthyl-2 propènal 1 a été préparé en 1958 par Kundiger et Morris[1] par oxydation chromique ou nitrique du dichloro-3,3 méthyl-2 propène-2 ol-1 2 obtenu à partir du trichloro-1,1,1 méthyl-2 propanol-2 (acétonechloroforme) par deshydratation[2] puis deshydrohalogénation du mélange de trichloro -3,3,3 méthyl-2 propène-1 et de trichloro-1,1,3 méthyl-2 propène -1 : 3



Nous avons repris cette méthode en y apportant quelques modifications. L'acétonechloroforme commercialisée en France correspond au produit cristallisé avec 1/2 molécule d'eau. Il est possible de l'obtenir anhydre[3] puis d'effectuer la deshydratation en trichloro-3,3,3 méthyl-2 propène-1 et trichloro-1,1,3 méthyl-2 propène-1 par le chlorure de thionyle[2].

Nous avons traité directement l'acétonechloroforme du commerce par le chlorure de thionyle en opérant avec précautions. Le rendement en trichlorométhylpropènes est alors de 75%. Puis nous avons réalisé ensemble les deux dernières étapes en nous inspirant d'une préparation industrielle de l'aldéhyde benzoïque à partir du chlorure de benzyle par oxydation par le bichromate de sodium en milieu carbonaté[4]. Le rendement à partir des trichlorométhylpropènes isomères est amélioré. Il est de 50% en méthyl β,β-dichloracroléine 1 et de 10% en alcool correspondant 2. Ce procédé a l'avantage d'éviter l'oxydation nitrique qui produit à côté de l'aldéhyde désiré un résidu non distillable contenant de l'azote[1] c'est-à-dire probablement des dérivés nitrés qu'il est toujours dangereux de chauffer.

Nous avons caractérisé l'aldéhyde 1 par ses spectres U.V. et I.R. et nous avons préparé sa semi-carbazone.

Kundiger et Morris[1] avaient d'abord pensé que le composé résultant de l'action d'un excès de pipéridine sur le dichloro-3,3 méthyl-2 propènal 1 était la (méthyl-2 pipéridino-3 propène-2 oyl)-1 pipéridine :

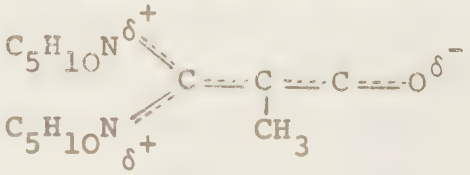
$$C_5H_{10}N\text{-}CO\text{-}C(CH_3)=CH\text{-}NC_5H_{10} \qquad 4$$

puisque les réactifs de Schiff, Tollens, Fehling et la dinitro-2,4 phénylhydrazine ne réagissaient plus.

En 1961 Morris[5] ayant fait la synthèse non équivoque du composé 4 constata que la fréquence d'absorption I.R. du carbonyle était plus élevée que celle du composé obtenu par action de la pipéridine sur la méthyl β,β-dichloracroléine 1 et il attribua à celui-ci une structure aldéhydique :

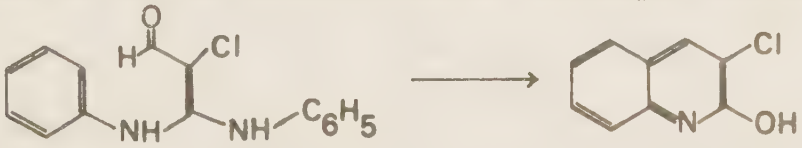
$$(C_5H_{10}N)_2C=C(CH_3)\text{-}CHO \qquad 5$$

tout en proposant une "formule à liaisons délocalisées" pour expliquer le caractère faible de la double liaison et les anomalies de réactions :



Nous avons confirmé cette structure aldéhydique à l'aide du spectre de RMN. Nous observons un singulet à 9 ppm signalant la présence d'un proton aldéhydique et le spectre U.V. (λ_{max}^{EtOH} = 325 mμ) est comparable à celui d'énaminocétones (λ_{max}^{EtOH} = 304 à 312mμ)[33,34]. De même le spectre I.R. avec la bande d'absorption du carbonyle à 1603 cm^{-1} et celle de la double liaison à 1515 cm^{-1} est en accord avec celui de composés énaminocétoniques[34,35].

Par action de l'aniline sur le trichloroacroléine Roedig et Becker[6] ont obtenu un produit analogue ayant indubitablement la constitution d'une dianilinoacroléine puisqu'il se cyclise par chauffage en milieu sulfurique en hydroxy-2 chloro-3 quinoléine :

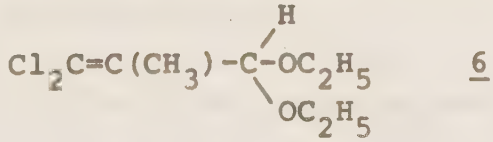


Par contre Raulet et Levas[7] ont montré que dans le cas du traitement des trihalogénoacroléines par 2 moles de pipéridine ou de diéthylamine, on obtient des amides dihalogénoacryliques :

$$CHX{=}CX{-}CONR_2$$

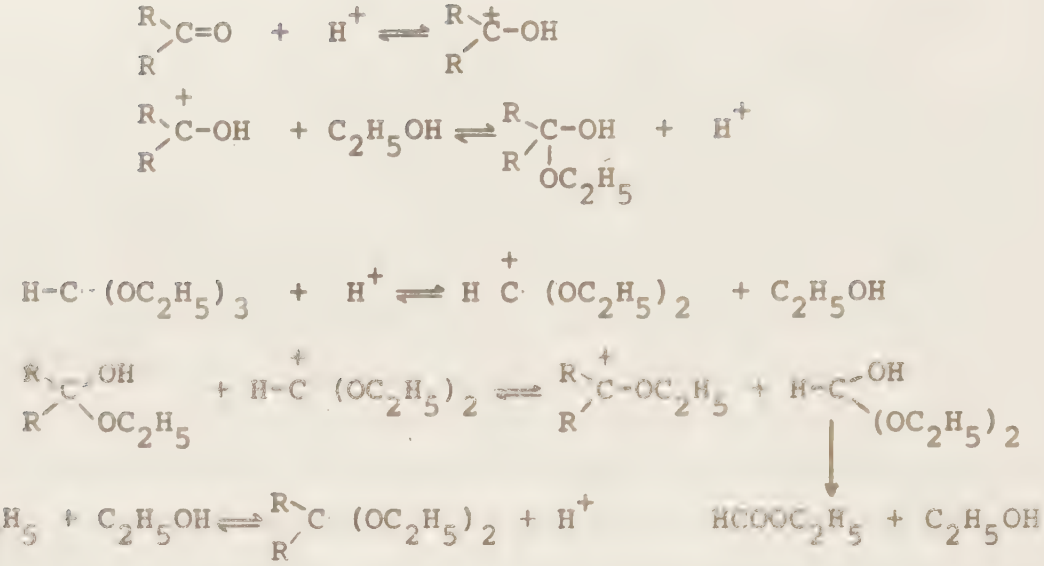
La réaction s'accompagne donc d'une transposition puisque l'halogène éliminé est l'un des halogènes en β de la fonction aldéhyde.

L'acétal 6 de la méthyl β,β-dichloracroléine 1 a été préparé par Kundiger et Morris[1] avec un rendement de 35% par traitement de l'aldéhyde par l'alcool absolu en présence de gaz chlorhydrique. Nous avons doublé le rendement en dichloro-1,1 diéthoxy-3,3 méthyl-2 propène-1



6

en acétalisant par l'orthoformiate d'éthyle en présence d'acide para-toluènesulfonique. Le mécanisme de la formation des acétals a été proposé par Kenzie et Stocker[8]. Sous l'influence de ce catalyseur acide, il y a formation de carbocations qui par fixation de l'alcool conduisent à l'hémiacétal puis à l'acétal :



-B-

Dans la deuxième partie de ce chapitre nous étudierons la condensation d'acétals avec des éthers vinyliques dans le but de préparer des composés dont l'hydrolyse conduira aux aldéhydes polyèniques vinylogues de la méthyl β,β-dichloracroléine 1.

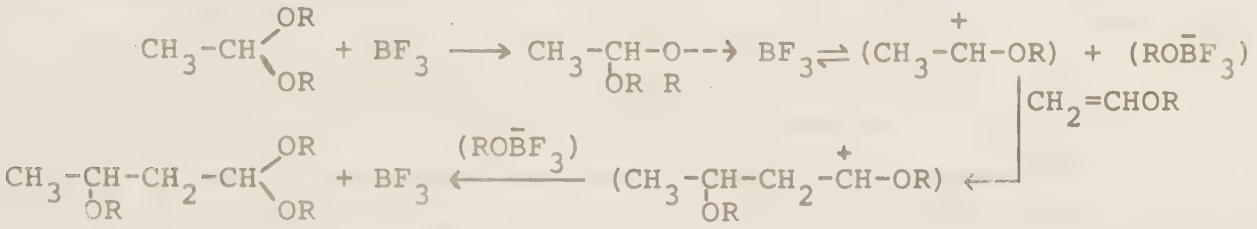
C'est en 1939 que l'on mentionne pour la première fois la possibilité de condensation d'acétals avec des éthers vinyliques : Mueller et Pieroh[9] ont étudié l'addition de l'acétal méthylique de l'acétaldéhyde sur l'oxyde de méthyle et de vinyle en présence de trifluorure de bore. Ils isolèrent le triéthoxy-1,1,3 butane et le tétraéthoxy-1,1,3,5 hexane :

$$CH_3-CH(OCH_3)_2 + CH_2=CH-OCH_3 \longrightarrow CH_3-CH(OCH_3)-CH_2-CH(OCH_3)_2 \xrightarrow{CH_2=CH-OCH_3}$$

$$CH_3-CH(OCH_3)-CH_2-CH(OCH_3)-CH_2-CH(OCH_3)_2$$

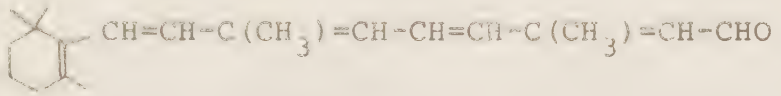
Le mécanisme de cette réaction fut établi plus tard par Hoaglin et Hirsh[10] : ils ont démontré qu'un groupe alcoxy de l'acétal se sépare du reste de la molécule et que la réaction s'achève par l'addition de chaque fragment sur l'éther vinylique :

Ils concluaient leur travail en supposant que le trifluorure de bore intervenait dans la réaction pour former un complexe avec l'acétal dont l'un des oxygènes pouvait jouer le rôle de donneur :

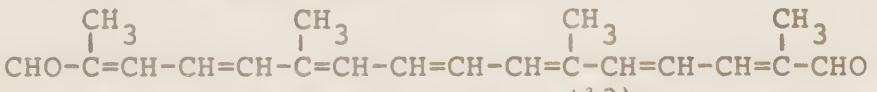


Depuis ces travaux, cette réaction a été étudiée et a reçu plusieurs applications très intéressantes :

En 1952 Copenhaver[11] a fait à partir de la β-ionone la synthèse de l'aldéhyde de la vitamine A :



En 1956 Isler, Lindlar, Rüegg et Zeller[12] dans leurs études sur les caroténoïdes ont préparé des aldéhydes de hauts poids moléculaires, par exemple le dialdéhyde de la crocétine :



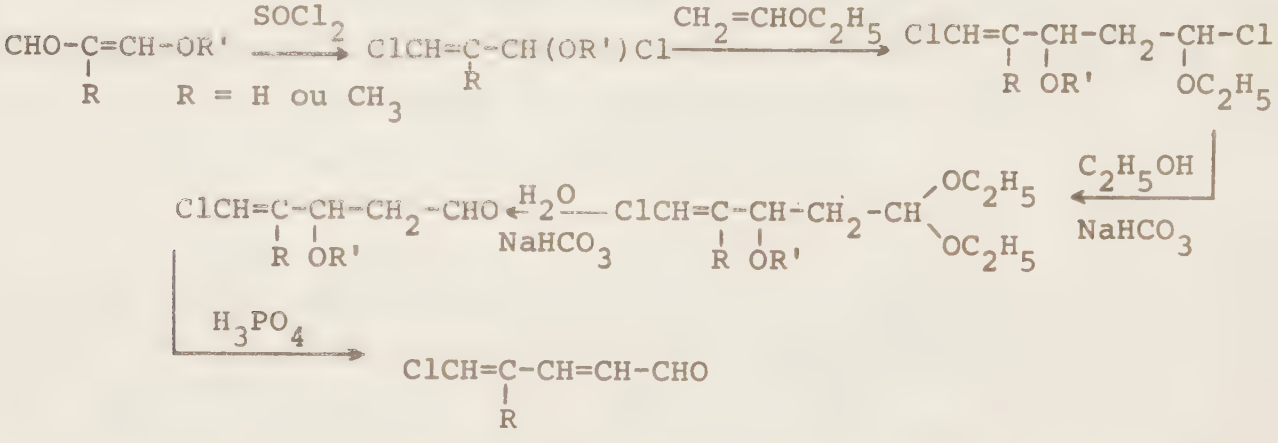
Nazarov et ses collaborateurs[13] ont étudié la condensation de différents acétals et cétals avec des éthers vinyliques et l'influence de divers catalyseurs : BF_3-Et_2O, $FeCl_3$, $TiCl_3$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $SnCl_2$, $SnCl_4$. En général pour la condensation de différents acétals avec l'oxyde d'éthyle et de vinyle ou l'oxyde d'éthyle et de propènyle, les meilleurs catalyseurs sont l'éthérate de trifluorure de bore et le chlorure ferrique. Pour la condensation de différents cétals avec les mêmes éthers le meilleur catalyseur est le chlorure ferrique[13b]. Ces auteurs ont préparé des aldéhydes polyèniques du type CH_3-$(CH{=}CH)_n$-CHO avec n = 2, 3, 4 et 5 et des cétones polyèniques

CH_3-$(CH{=}CH)_n$-CO-CH_3 avec n = 2, 3 et 4[13c]

Mikhailov et Ter-Sarkisyan[14] ont appliqué cette méthode aux acétals d'aldéhydes et de cétones aromatiques. Ils utilisent comme catalyseur le chlorure de zinc dans l'acide acétique.

Samokhalov et ses collaborateurs[15] ont réalisé la synthèse du citral à partir de la méthyl-6 heptène-5 one-2 en catalysant par le chlorure de zinc anhydre et l'acide para-toluènesulfonique dans l'acide acétique.

La condensation d'éthers vinyliques avec des éthers d'allyle α-chlorés[16] obtenus à partir de β-alcoxyacroléines et du chlorure de thionyle, a permis avec de bons rendements la synthèse de divers α-chloroéthers conduisant par exemple au chloro-5 méthyl-4 pentadiène-2,4 al selon le schéma :



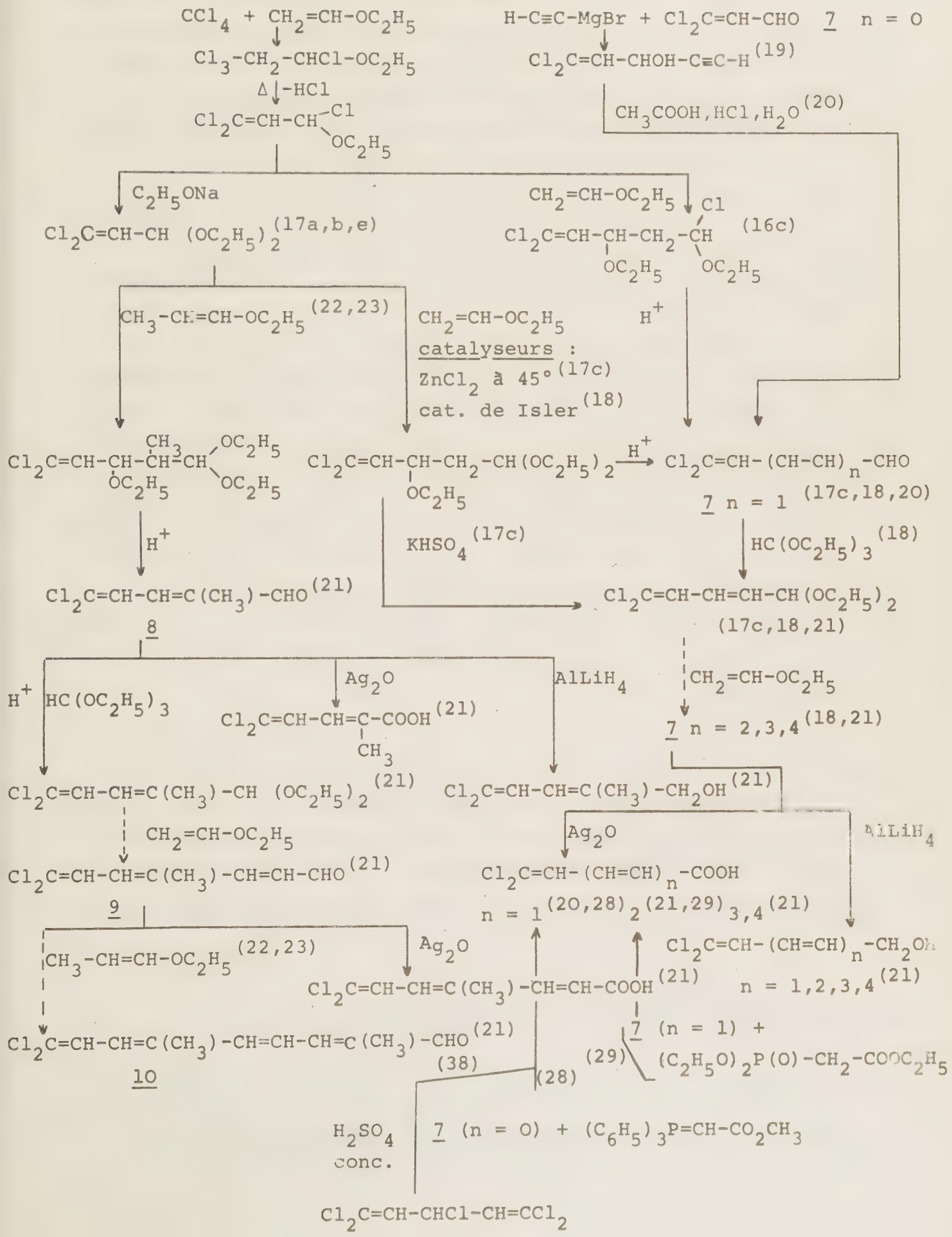
Les travaux de Zakharkin[17] et ceux de Julia et Bullot[18, 19,20] puis de Bouchaudon[21] sont résumés dans le Tableau I

- les références sont notées entre parenthèses
- les flèches pointillées signifient : acétalisation puis condensation avec l'éther-oxyde indiqué et enfin hydrolyse acide.

Julia et Bullot[18] ont préparé les aldéhydes 7 avec n = 1, 2 et 3 en utilisant dans la condensation des acétals avec l'oxyde d'éthyle et de vinyle comme catalyseur acide une solution dans l'acétate d'éthyle de chlorure de zinc et d'éthérate de trifluorure de bore préparée d'après Isler[12a]. Ils acétalisent les aldéhydes avec l'orthoformiate d'éthyle en présence d'acide para-toluènesulfonique. Ils ont aussi fait la synthèse de l'aldéhyde 7 avec n = 1 par une méthode faisant appel à une transposition[19,20].

Zakharkin et ses collaborateurs[17] ont obtenu d'une manière analogue l'aldéhyde 7 avec n = 1, mais également avec un bon rendement par hydrolyse acide du trichloro-1,1,5 diéthoxy-3,5 pentène-1 provenant de la condensation du trichloro-1,1,3 éthoxy-

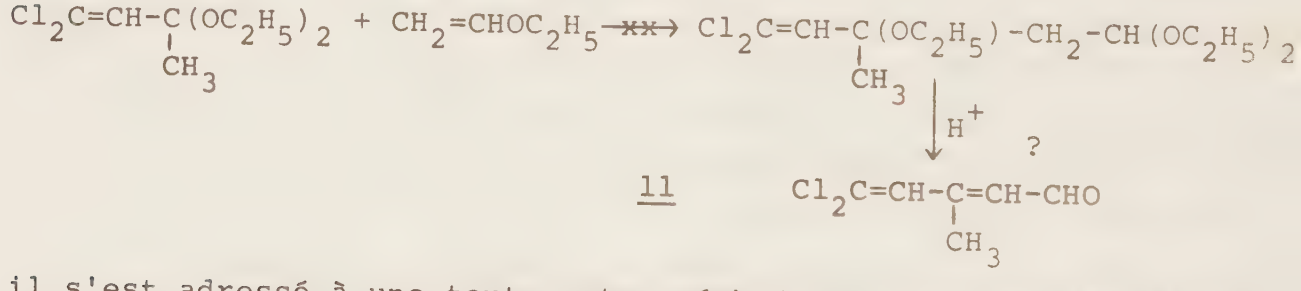
TABLEAU I


CCl4 + CH2=CH-OC2H5
Cl3-CH2-CHCl-OC2H5
Δ -HCl
Cl2C=CH-CH(Cl)-OC2H5
H-C≡C-MgBr + Cl2C=CH-CHO 7 n = 0
Cl2C=CH-CHOH-C≡C-H (19)
CH3COOH, HCl, H2O (20)
C2H5ONa
Cl2C=CH-CH (OC2H5)2 (17a,b,e)
CH2=CH-OC2H5
Cl2C=CH-CH(OC2H5)-CH2-CH(Cl)(OC2H5) (16c)
CH3-CH=CH-OC2H5 (22,23)
CH2=CH-OC2H5
catalyseurs :
ZnCl2 à 45° (17c)
cat. de Isler (18)
H+
Cl2C=CH-CH(CH3)-CH(OC2H5)2
OC2H5
Cl2C=CH-CH-CH2-CH(OC2H5)2
OC2H5
H+
Cl2C=CH-(CH-CH)n-CHO
7 n = 1 (17c,18,20)
KHSO4 (17c)
HC(OC2H5)3 (18)
Cl2C=CH-CH=C(CH3)-CHO (21)
8
Cl2C=CH-CH=CH-CH(OC2H5)2
(17c,18,21)
H+ HC(OC2H5)3
Ag2O
Cl2C=CH-CH=C(CH3)-COOH (21)
AlLiH4
CH2=CH-OC2H5
7 n = 2,3,4 (18,21)
Cl2C=CH-CH=C(CH3)-CH(OC2H5)2 (21)
Cl2C=CH-CH=C(CH3)-CH2OH (21)
CH2=CH-OC2H5
Ag2O
AlLiH4
Cl2C=CH-CH=C(CH3)-CH=CH-CHO (21)
Cl2C=CH-(CH=CH)n-COOH
n = 1 (20,28) 2 (21,29) 3,4 (21)
9
CH3-CH=CH-OC2H5 (22,23)
Ag2O
Cl2C=CH-(CH=CH)n-CH2OH
n = 1,2,3,4 (21)
Cl2C=CH-CH=C(CH3)-CH=CH-COOH (21)
Cl2C=CH-CH=C(CH3)-CH=CH-CH=C(CH3)-CHO (21)
(38)
10
7 (n = 1) +
(C2H5O)2P(O)-CH2-COOC2H5
(29)
(28)
H2SO4 conc.
7 (n = 0) + (C6H5)3P=CH-CO2CH3
Cl2C=CH-CHCl-CH=CCl2

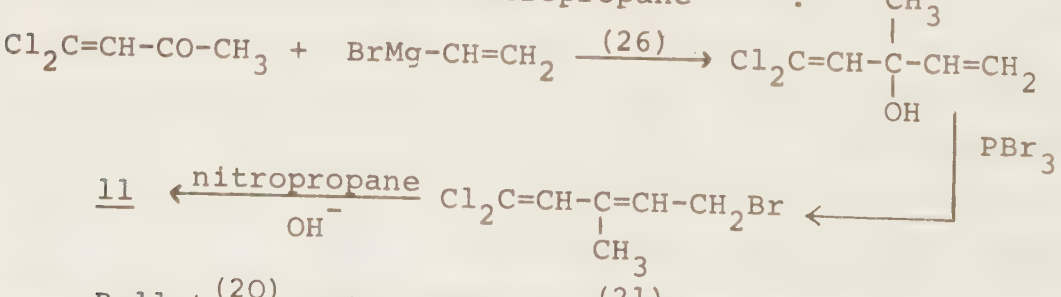
propène-1 avec l'oxyde d'éthyle et de vinyle. En chauffant le dichloro-1,1 triéthoxy-3,5,5 pentène-1 avec du sulfate acide de potassium[17c] il y a départ d'une molécule d'alcool et passage direct à l'acétal de l'aldéhyde 7 avec n = 1.

Bouchaudon[21] a poursuivi ces travaux : il a préparé le terme supérieur 7 n = 4 et a du utiliser des catalyseurs d'acétalisation de plus en plus acides lorsque n augmente. Pour n = 1 l'acide para-toluènesulfonique suffit, pour n = 2 le rendement est meilleur avec de l'acide orthophosphorique de densité 1,61, enfin pour n = 3 il lui a fallu utiliser de l'acide orthophosphorique de densité 1,7.

En remplaçant judicieusement dans la suite répétée des réactions d'acétalisation, de condensation acétal-éther-oxyde, d'hydrolyse acide, l'oxyde d'éthyle et de vinyle par l'oxyde d'éthyle et de propènyle[22,23] Bouchaudon a introduit dans ces chaînes polyèniques des groupes méthyles dont les positions répondent à la règle isoprènique. Il a ainsi obtenu les aldéhydes 8, 9, 10. Pour faire la synthèse de l'aldéhyde 11 n'ayant pas pu réussir à additionner l'oxyde d'éthyle et de vinyle sur le cétal de la méthyl-β,β dichlorovinylcétone[24] :



il s'est adressé à une toute autre méthode : formation des aldéhydes α,β-éthyléniques à partir des halogénures allyliques au moyen du sel alcalin du nitropropane[25] :

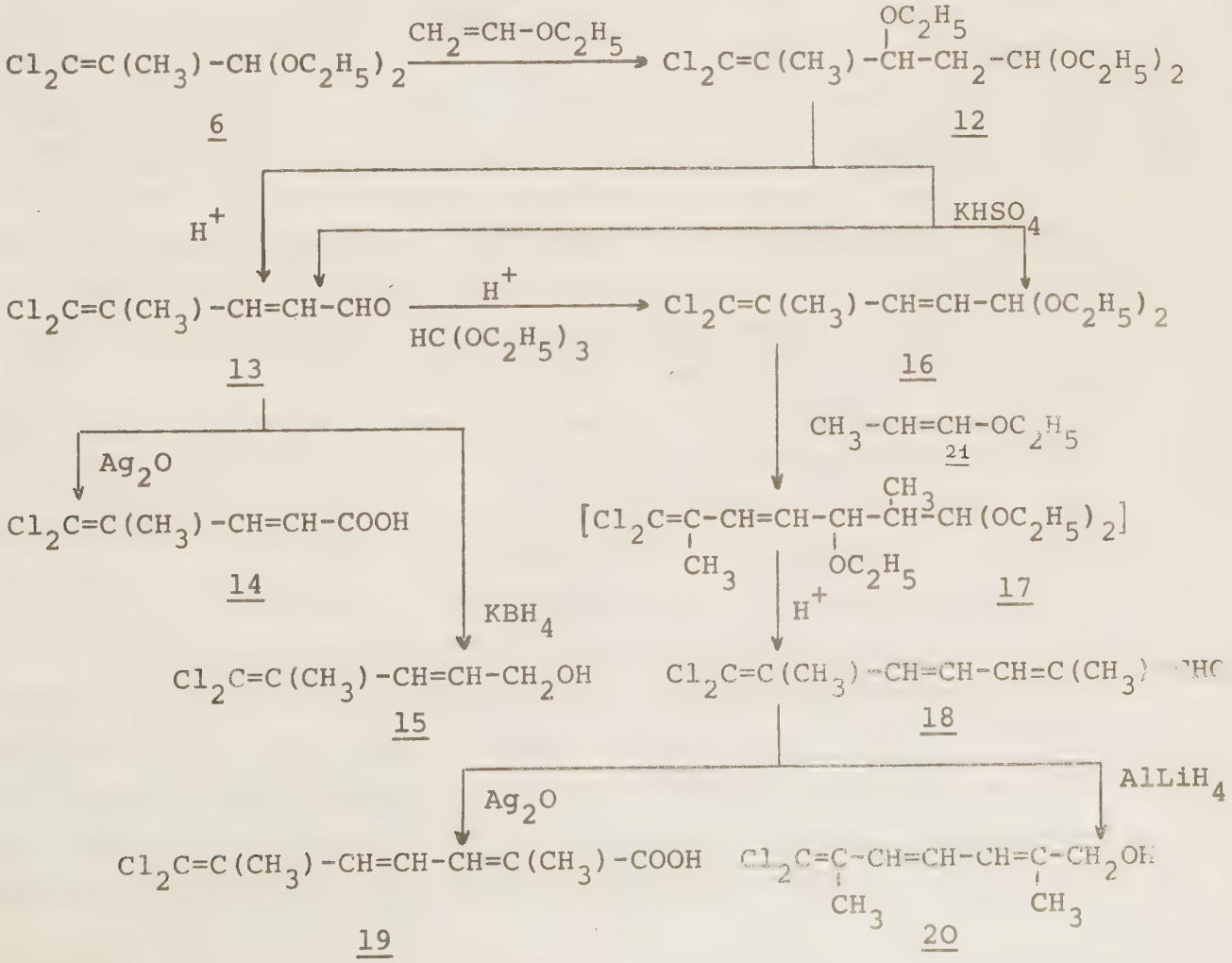


Bullot[20] puis Bouchaudon[21] ont oxydé les aldéhydes 7 n = 1[20] n = 2, 3 et 4[21] et 8, 9, 10[21] en acides correspondants par l'oxyde d'argent suivant la méthode décrite par Delépine et Bonnet[27].

Nous remarquons que le passage de la dichloracroléine (aldéhyde 7 n = 0) au terme supérieur acide avec n = 1 a pu être réalisé par des auteurs allemands[28] qui font appel à la réaction de Wittig. De même des auteurs russes[29] sont passés de l'aldéhyde 7 n = 1 à l'acide dichloro-5,5 pentadiène-2,4 oïque (n = 2), qui a aussi été obtenu par transposition allylique à partir du pentachloro-1,1,3,5,5 pentadiène-1,4[38].

Les alcools $Cl_2C=CH-(CH=CH)_n-CH_2OH$ avec n = 1, 2, 3, 4 ont été obtenus[21] par réduction des aldéhydes 7 n = 1, 2, 3, 4 par l'hydrure de lithium et d'aluminium.

Les premiers groupements méthyles dans les composés dont nous venons de rappeler les préparations se situent en β ou enγ du groupement dichloré. Il nous restait à préparer les composés apparentés porteurs d'un groupement méthyle en α , puis dans une chaine polyénique plus longue, d'un autre groupement méthyle en respectant la règle des positions dites isoprèniques. Nous avons réalisé la suite de réactions :



Nous avons préparé l'oxyde d'éthyle et de propényle 21 selon la méthode de Mikhailov[22] et de Yanovskaya[23] : sur un mélange d'acide para-toluènesulfonique et de quinoléine, on distille l'acétal de l'aldéhyde propionique dont l'acétalisation a été obtenue par de l'éthanol anhydre en présence de chlorure d'ammonium.

Nous n'avons pas pu purifier le dichloro-1,1 diméthyl-2,6 triéthoxy-5,7,7 heptadiène-1,3 17 car par distillation il se décompose en donnant le dichloro-7,7 diméthyl-2,6 heptatriène -2,4,6 al 18, c'est pourquoi nous indiquons sa formule entre crochets.

Tous les rendements de ces réactions sont excellents et supérieurs à 70% sauf l'oxydation de l'aldéhyde 18 par l'oxyde d'argent[27].

La pipéridine est restée pratiquement sans action sur l'aldéhyde 13. En modifiant les conditions opératoires nous avons pu obtenir au maximum 11% du chlorhydrate de pipéridine attendu et nous n'avons pas pu isoler le dérivé pipéridiné : en suivant la réaction en lumière U.V., nous n'avons pas observé l'apparition d'un nouveau maximum comme c'était le cas pour le dipipéridino-3,3 méthyl-2 propènal. A cause de l'éloignement du carbonyle il n'y a pas un appauvrissement suffisant en électrons sur le carbone 5 pour permettre l'approche du doublet libre de l'azote de la pipéridine, puis l'élimination d'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate de pipéridine obtenu doit plutôt résulter de la dégradation de l'aldéhyde dichlorovinylique.

Les aldéhydes 13 et 18 ont été caractérisés par leurs analyses, leurs spectres d'absorption U.V. et I.R. ainsi que par leurs dinitro-2,4 phénylhydrazones, leurs semi-carbazones et les spectres d'absorption U.V. de celles-ci.

Nous avons fait les analyses et les spectres d'absorption U.V. et I.R. et les spectres de RMN des acides 14 et 19.

Le point de fusion de l'acide dichloro-5,5 méthyl-2 pentadiène-2,4 oïque 14 est en bon accord avec celui de l'acide préparé par Roedig et Ruch[28] par saponification de l'ester obtenu directement à partir de la méthyl β,β-dichloracroléine par réaction de Wittig avec le triphénylphosphine carbéthoxyméthylène

Le dichloro-5,5 méthyl-4 pentadiène-2,4 ol 15 a été analysé et nous avons fait le spectre de RMN du dichloro-7,7 diméthyl-2,6 heptatriène-2,4,6 ol 20. Tous deux ont été caractérisés par les spectres U.V. et I.R. et les analyses et les spectres U.V. de leurs dérivés : dinitro-3,5 benzoate pour l'alcool 15 et phényl-uréthane pour l'alcool 20.

Nous avons rassemblé dans les tableaux II et III les principaux résultats spectrographiques concernant ces produits et ceux préparés par Julia et Bullot[18,20] et Bouchaudon[21].

Bouchaudon[21b] a montré que pour les aldéhydes 7 n = 0, 1, 2, 3 l'incrément pour chaque double liaison supplémentaire est de 35 à 36 mμ alors que pour les aldéhydes du type

$$CH_3-(CH=CH)_n-CHO$$

l'incrément n'est pas constant[30,31].

Nous retrouvons cette constance de l'incrément qui est de 34 mμ pour chaque double liaison supplémentaire dans la série des aldéhydes 1, 13, 18 que nous avons préparés, pourtant le dernier est porteur de 2 méthyles.

Dans le tableau IV nous mettons en évidence l'influence de la présence de 1 ou 2 groupements méthyles sur la longueur d'onde d'absorption U.V. des différents composés dichlorovinyliques étudiés.

Les maximums d'absorption I.R. des carbonyles conjugués avec 1, 2 ou 3 doubles liaisons sont compris entre 1675 et 1685 cm^{-1} pour les aldéhydes dichlorovinyliques 1, 13 et 18.

TABEAU II

	Aldéhyde		2,4-DNP		S-C		Acétal		Réf.
	en mμ λ_{max}^{EtOH}	ε	en mμ $\lambda_{max}^{CHCl_3}$	ε	en mμ λ_{max}^{EtOH}	ε	en mμ λ_{max}^{EtOH}	ε	
$Cl_2C=CH-CHO$	245	9.200	374	39.100	292	13.700			19
$Cl_2C=\underset{\dot{C}H_3}{C}-CHO$ 1	253	5.200	372	41.500	282	28.700			
$Cl_2C=CH-CH=CH-CHO$ 7 n = 1	281	17.700	388	46.700	305 318	24.300 30.700	240 247 255	18.700 21.200 17.100	18,21
$Cl_2C=\underset{\dot{C}H_3}{C}-CH=CH-CHO$ 13	287	18.900	309 388	13.200 39.120	inf 296 305 inf 318	29.000 47.000 34.400	242 250 259	13.350 15.150 11.700	
$Cl_2C=CH-\underset{\dot{C}H_3}{C}=CH-CHO$ 11	284	-	390	34.500	inf 299 311 inf 322	28.000 35.800 30.700			21
$Cl_2C=CH-CH=\underset{\dot{C}H_3}{C}-CHO$ 8	287	29.700	390	43.400	310 inf 320	51.400 46.200			21
$Cl_2C=CH-CH=CH-CH=CH-CHO$ 7 n = 2	316	32.000	402	54.200	304 318 331 348	24.000 44.100 65.300 60.000	270 281 293	18.200 26.900 29.000	18,21
$Cl_2C=CH-CH=\underset{\dot{C}H_3}{C}-CH=CH-CHO$ 9	317 325	41.600 41.600	329 400	19.900 47.300	inf 319 333 349	43.200 62.000 55.900	inf 265 277 287 300 inf 320	14.100 25.300 32.800 31.900 12.200	21
$Cl_2C=\underset{\dot{C}H_3}{C}-CH=CH-CH=\underset{\dot{C}H_3}{C}-CHO$ 18	322	40.500	330 402	19.850 49.600	inf 320 334 351	46.400 68.500 59.500			
$Cl_2C=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CHO$ 7 n = 3	351	56.100	419	61.200	323 338 355 374	12.400 25.700 41.300 41.300	286 298 312 329	21.400 39.600 61.500 59.100	18,21
$Cl_2C=CH-CH=\underset{\dot{C}H_3}{C}-CH=CH-CH=\underset{\dot{C}H_3}{C}-CHO$ 10	349 362	50.000 50.000	420	50.000	inf 328 343 360 380	18.500 37.000 55.800 54.400			21

TABLEAU III

Acides	λ^{EtOH}_{max}	ε	Réf.	Alcools	λ^{EtOH}_{max}	ε	Réf.
$Cl_2C=CH-CH=CH-COOH$	277 ou 270	26.400 27.500	20 21	$Cl_2C=CH-CH=CH-CH_2OH$	239 246 254	20.800 23.100 16.600	21
$Cl_2C=\underset{CH_3}{C}-CH=CH-COOH$ 14	273	22.000		$Cl_2C=\underset{CH_3}{C}-CH=CH-CH_2OH$ 15	inf 241 248 inf 257	19.000 22.000 14.000	
$Cl_2C=CH-CH=\underset{CH_3}{C}-COOH$	274	26.900	21	$Cl_2C=CH-CH=\underset{CH_3}{C}-CH_2OH$	248 254 262	25.700 28.900 22.200	21
$Cl_2C=CH-CH=CH-CH=CH-COOH$	287 297 308	34.750 48.400 36.500	21	$Cl_2C=CH-CH=CH-CH=CH-\underset{OH}{CH_2}$	271 281 293	30.200 45.300 39.200	21
$Cl_2C=\underset{CH_3}{C}-CH=CH-CH=\underset{CH_3}{C}-COOH$ 19	inf 295 307 inf 317	30.400 39.200 32.050		$Cl_2C=\underset{CH_3}{C}-CH=CH-CH=\underset{CH_3}{C}-CH_2OH$ 20	279 290 302	27.600 35.300 28.600	
$Cl_2C=CH-CH=\underset{CH_3}{C}-CH=CH-COOH$	inf 291 306 inf 318	29.200 41.300 35.900	21				

TABLEAU IV

Nb de Me *	Nb de C **	λ_{max}^{EtOH} en mμ des aldéhydes	Δλ	λ_{max}^{EtOH} en mμ des acides	Δλ	λ_{max}^{EtOH} en mμ des alcools	Δλ	λ_{max}^{EtOH} en mμ des acétals	Δ
O Me	3 C	245	O						
1 Me-2	3 C	253	8						
O Me	5 C	281	O	270	O	246	O	247	O
1 Me-2	5 C	287	6	274	4	254	8	253	6
1 Me-3	5 C	284	3						
1 Me-4	5 C	287	6	273	3	248	2	250	3
O Me	7 C	316	O	297	O	281	O	281	O
1 Me-4	7 C	325	9	306	9			287	6
diMe-2,6	7 C	322	6	307	10	290	9		
O Me	9 C	351	O						
diMe-2,6	9 C	362	11						

* Nombre de méthyles et position des méthyles sur la chaîne carbonée par rapport à la fonction

** Nombre de carbones de la chaîne

PARTIE EXPERIMENTALE

Précisions valables pour l'ensemble de l'exposé

1 - Sauf quand il s'agit de solvants d'extraction, les solvants organiques sont tous distillés et s'il y a lieu anhydres. L'éther de pétrole est constitué par la fraction distillant entre 35 et 55°.

2 - Les points de fusion sont pris dans des tubes capillaires et ne sont pas corrigés. Pour les produits qui se décomposent, nous avons mesuré le point de fusion instantané sur banc Kofler et nous le mentionnons dans le texte.

3 - Les spectres U.V. ont été enregistrés sur des appareils Lerès ou Perkin Elmer 137 ou Beckman DK 2A.
Les spectres I.R. sont obtenus à partir du produit pur pour les liquides et en pastilles de KBr pour les solides. Ils sont enregistrés sur un appareil Perkin Elmer Infracord. Les symboles FF, F, m, f, indiqués entre parenthèses après les bandes d'absorption (en cm^{-1}) signifient respectivement : très forte, forte, moyenne, faible.
Les spectres de RMN sont obtenus à partir du produit en solution dans différents solvants qui sont mentionnés et ils sont enregistrés sur un appareil Varian A 60 avec pour référence interne le tétraméthylsilane. Les symboles (s),(d),(t),(q),(m) placés après les déplacements chimiques ∂ signifient respectivement singulet, doublet, triplet, quadruplet et multiplet.

4 - Les plaques pour chromatographie en couche mince sont préparées avec un gel de silice contenant un indicateur fluorescent en lumière U.V.

5 - La solution de dinitro-2,4 phénylhydrazine utilisée au cours de ce travail est la suivante : 3 g de réactif sont dissous dans 70 cm^3 d'éthanol contenant 15 cm^3 d'acide sulfurique concentré et 25 cm^3 d'eau; la solution est filtrée.

Les dinitro-2,4 phénylhydrazones obtenues par chauffage de ce réactif avec les composés carbonylés ont été purifiées par filtration sur alumine de leurs solutions benzéniques puis recristallisation.

6 - La solution de semi-carbazide est préparée de la façon suivante: on mélange deux solutions bouillantes, l'une préparée par dissolution de 10 g d'acétate de potassium anhydre dans 40 cm^3 de méthanol, l'autre avec 11 g de chlorhydrate de semi-carbazide dans 12 cm^3 d'eau. On filtre après une nuit de repos au réfrigérateur.

CHAPITRE I : Partie Expérimentale

- A -

Trichloro-3,3,3 méthyl-2 propène-1 : $Cl_3C-C(CH_3)=CH_2$

et Trichloro-1,1,3 méthyl-2 propène-1 : $Cl_2C=C(CH_3)-CH_2Cl$ } 3

$C_4H_5Cl_3$ = 159,45

Dans un ballon muni d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant ascendant relié à un piège à acide chlorhydrique, on introduit 1000 g(5,35 moles) d'acétone chloroforme (chlorétone) cristallisé avec 0,5 mole d'eau et on ajoute peu à peu avec précautions en agitant 3.300 g (2.000 cm^3) de chlorure de thionyle, puis goutte à goutte 5 cm^3 de diméthylaniline. En chauffant doucement on porte à l'ébullition, puis on maintient le reflux pendant 8 h. On distille le chlorure de thionyle en excès puis le mélange des trichlorométhylpropènes(T.M.P.) :

Eb = 125-155° 630 g Rdt = 75%

Par distillation on sépare :

441 g de trichloro-3,3,3 méthyl-2 propène-1,Eb = 131-137°
n_D^{20}= 1,4795

126 g de trichloro-1,1,3 méthyl-2 propène-1,Eb = 150-155°
n_D^{23}= 1,4955

soit 70% du premier pour 21% du deuxième.

La littérature[5] indique :

- pour le premier,Eb = 130-134°, n_D^{20}= 1,4797
- pour le deuxième, Eb = 154-156°, n_D^{20} = 1,4990

Remarque : le chlorure de thionyle en excès contenant des T.M.P. peut être conservé avantageusement pour refaire éventuellement la manipulation : le rendement est alors proche de 100%.

Dichloro-3,3 méthyl-2 propènal : 1

$Cl_2C=C(CH_3)-CHO$ $C_4H_4OCl_2$ = 138,99

Dans un ballon à trois cols muni d'un réfrigérant ascendant, d'un agitateur mécanique et d'une ampoule à brome, on introduit 428 g de bichromate de sodium ($Na_2Cr_2O_7,2H_2O$), 1825 cm^3 d'eau et en agitant car il y a légère effervescence 75 g de carbonate de sodium ($Na_2CO_3,10H_2O$) puis 630 g de mélange de trichloro-3,3,3 et de trichloro-1,1,3 méthyl-2 propène (T.M.P.) 3,95 moles. En agitant énergiquement on porte à reflux pendant 10 h, mais l'oxydation étant exothermique il faut au début de la manipulation modérer le chauffage. Après refroidissement et repos, on siphone le liquide surnageant et on extrait la phase organique avec du tétrachlorure de carbone. Le résidu solide marron est essoré et extrait par du tétrachlorure de carbone. Les phases organiques réunies sont séchées sur sulfate de sodium anhydre. Après avoir évaporé le tétrachlorure de carbone, on distille :

- 275 g de méthyl β,β-dichloracroléine : liquide jaune pâle, lacrymogène et irritant pour la peau. Rdt = 50%

Eb_{12mm} = 45-46° n_D^{21} = 1,5025

Spectre U.V. (éthanol) : λ_{max} = 253 mμ ε = 5.200

Spectre I.R. : bandes à 2720 (f) C-H aldéhydique
1680 (F) C=O conjugué
1620 (m) double liaison conjuguée
1587 cm^{-1} (F) double liaison conjuguée

- 63 g de dichloro-3,3 méthyl-2 propène-2 ol, 2 : liquide incolore. Rdt = 10%

Eb_{12mm} = 80-82° n_D^{20} = 1,4992

Spectre I.R. : large bande à 3.300 (F), O-H
bande à 1.625 cm^{-1} (F) double liaison

Par oxydation nitrique du dichloro-3,3 méthyl-2 propène-2 ol 2 selon la technique de Kundiger et Morris[1] nous avons obtenu avec un rendement de 58% la méthyl β,β-dichloracroléine :

Eb_{25mm} = 52-53° n_D^{19} = 1,5038

La littérature[1] indique pour la méthyl β,β-dichloracroléine:

Eb_{15mm} = 47-49° n_D^{20} = 1,5052

pour le dichloro-3,3 méthyl-2 propène-2 ol :

Eb_{12mm} = 83-85° n_D^{20} = 1,4995

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : aiguilles oranges

F(benzène) = 194°

Spectre U.V.(chloroforme) : λ_{max} = 372 mμ ε= 41.500

La littérature[1] indique :

F(éthanol) = 194-195°

Semi-carbazone :

Cristaux incolores floconneux.

F(méthanol) : environ 210° (décomposition) (Kofler)

Spectre U.V (alcool) : λ_{max} = 282 mμ ε = 28.700

Analyse : $C_5H_7ON_3Cl_2$ = 196,044

Calc. %	C 30,63	H 3,60	N 21,44	Cl 36,17
Tr.	30,60	3,53	21,24	36,27

Dipipéridino-3,3 méthyl-2 propènal : $(\bigcirc N-)_2C=C(CH_3)-CHO$ 5

Ce produit a été préparé selon la technique de Morris[5].
Aiguilles jaune pâle, très solubles dans l'eau. Rdt = 45%.

F (éther de pétrole) = 131°

Spectre U.V. (éthanol) :λ épaulement = 259 mμ , λ_{max} = 325 mμ (ε = 5750, 22.300 respectivement)

Spectre I.R. : bandes(F) à 2900, 2800, 1603(C=O), 1515(C=C), 1429, 1290, 1020 et 918 cm^{-1}.

Spectre de RMN (CS_2)

1,42 ppm singulet (3H) méthyle

1,6 ppm massif (12H) H des méthylènes enβ etγ de N

3,15 ppm massif (8H) H " en α de N

9 ppm singulet (1H) H aldéhydique

Litt.[5] : F(ligroïne 60°) = 129-131°

I.R. (nujol) : bandes (F) à 2900, 2817, 1608, 1527, 1429, 1299, 1024 et 921 cm^{-1}.

Dichloro-1,1 diéthoxy-3,3 méthyl-2 propène-1 6

$Cl_2C=C(CH_3)-CH(OC_2H_5)_2$ $C_8H_{14}O_2Cl_2$ = 213,114

On mélange 77 g (0,55 mole) de méthyl β,β-dichloracroléine avec une solution de 170 g (1,15 mole) d'orthoformiate d'éthyle dans 75 cm^3 d'éthanol absolu en refroidissant à l'aide d'un bain glacé afin de maintenir la température du milieu réactionnel aux environs de 30°. On ajoute alors goutte à goutte 0,15 g d'acide para-toluènesulfonique dissous dans 7,5 cm^3 d'éthanol absolu. On agite à la température ambiante pendant 24 h puis on alcalinise en versant 2,25 g de potasse anhydre dissoute dans 22 cm^3 d'éthanol absolu. Le milieu jaunit. On lave avec une solution glacée saturée de bicarbonate de sodium et extrait à l'éther. L'abondant précipité blanc formé est essoré et extrait à l'éther. On réunit les solutions éthérées qui sont après lavage à l'eau séchées sur sulfate de sodium anhydre. On évapore l'éther puis on distille 93 g d'acétal : Rdt = 79%. Il se forme d'abondantes mousses.

Eb_{20mm} = 92-93° n_D^{20} = 1,4529

Spectre I.R. : bandes à 1625 (m) double liaison, 1240 (m) C-O-, 1110 (F), 1060 (F), 1010 (F), 890 (F), 690 cm^{-1} C-Cl (m)

La littérature[1] indique :

Eb_{24mm} = 98° n_D^{20} = 1,4530

- B -

Dichloro-1,1 méthyl-2 triéthoxy-3,5,5 pentène-1 12

$Cl_2C=C(CH_3)-CH(OC_2H_5)-CH_2-CH(OC_2H_5)_2$

Le catalyseur est préparé d'après la méthode de Isler[12a] : on dissout 5,7 g de chlorure de zinc anhydre dans 57 cm^3 d'acétate d'éthyle anhydre et 1 cm^3 d'étherate de trifluorure de bore récemment distillé (solution à 33%).

On ajoute à 213 g (1 mole) de dichloro-1,1 diéthoxy-3,3 méthyl-2 propène-1 20 cm^3 de la solution de catalyseur et on agite pendant 1/4 h à la température ambiante. La solution ainsi obtenue vire de l'incolore au jaune pâle. Ensuite on verse goutte à goutte en agitant 71 g (94 cm^3) (1 mole) d'oxyde d'éthyle et de vinyle de façon à maintenir entre 30 et 35° la température du milieu réactionnel. L'addition dure environ 1h1/2. Quand elle est terminée on agite encore pendant 1/4h puis on ajoute 100 cm^3 de soude 2N. La solution vire du brun rougeâtre au brun jaunâtre. On filtre sur un large Büchner pour éliminer les sels de zinc, on extrait la phase organique à l'éther et on la sèche sur carbonate de potassium anhydre. Après évaporation du solvant on distille sous azote. On recueille 225 g d'un liquide incolore (Rdt = 79%) qui se conserve mal même au réfrigérateur :

Eb_{22mm} = 146-147° n_D^{20} = 1,4550

Analyse : $C_{12}H_{22}O_3Cl$ = 285,22

Calc.%	C	50,53	H	7,77
Tr.		50,71		8,09

Spectre I.R. : bandes à 1620 (F) double liaison, 1270 (m), 1060 (F) C-O-C, 930 (m), 705 (F) C-Cl cm^{-1}

Dichloro-5,5 méthyl-4 pentadiène-2,4 al : 13

$Cl_2C=C(CH_3)-CH=CH-CHO$

142,6 g (0,5 mole) de dichloro-1,1 méthyl-2 triéthoxy-3,5,5 pentène-1 dissous dans un mélange de 400 cm^3 d'acide acétique à 75% et de 1 cm^3 d'acide sulfurique concentré sont portés à reflux 1 h en atmosphère d'azote en présence d'une pointe de spatule d'hydroquinone. On distille alors la plus grande partie de l'acide acétique en excès, de l'éthanol et de l'acétate d'éthyle formés. On jette le résidu dans 500 cm^3 d'eau environ. On décante la couche huileuse et on extrait la phase aqueuse à l'éther. On lave les phases organiques éthérées avec une solution saturée de bicarbonate de sodium puis avec une solution saturée de chlorure de sodium. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre, évaporation de l'éther, on distille en atmosphère d'azote dans un ballon à distiller les solides. On obtient 79,5 g d'un liquide jaune clair qui cristallise. Rdt = 96%.

$Eb_{1,5mm}$ = 73°

Aiguilles jaune clair d'odeur non désagréable :

F = 35-36°

Cet aldéhyde brunit à la lumière, s'oxyde à l'air et s'abîme même au réfrigérateur. On peut toutefois le conserver quelques jours en solution benzénique sous atmosphère d'azote.

Analyse : $C_6H_6OCl_2$ = 165,02

Calc. %	C	43,67	H	3,67	Cl	42,97
Tr.		43,49		3,76		41,36

Spectre U.V (éthanol) :

λ_{max} = 287 mμ ε = 18.900

Spectre I.R. : bandes à 2730 (m) C-H aldéhydique, 1685 (F) carbonyle, 1610 (F) doubles liaisons conjuguées, 1565 (m) doubles liaisons conjuguées, 1125 (F), 968 cm^{-1} CH=CH trans (m)

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : cristaux rouge foncé

F (chloroforme-éthanol) = 233-234°

Analyse : $C_{12}H_{10}O_4N_4Cl_2$ = 345,14

Calc. %	C	41,77	H	2,92	N	16,23	Cl	20,54
Tr.		42,01		2,87		16,00		21,27

Spectre U.V. (chloroforme) :

λ_{max} = 309 mμ, 388 mμ ε = 13.200, 39.120 respectivement

Semi-carbazone : aiguilles incolores

F(méthanol) = 265-270° (décomposition) (Kofler)

Analyse : $C_7H_9ON_3Cl_2$ = 222,08

Calc. %	C	37,86	H	4,08	N	18,92	Cl	31,93
Tr.		38,04		3,93		18,97		32,33

Spectre U.V. (éthanol)

$\lambda_{inflexion}$ = 296 mμ, 318 mμ ε = 29.000, 34.400 respectiv.

λ_{max} = 305 mμ ε = 47.000

Essais d'action de la pipéridine sur le dichloro-5,5 méthyl-4 pentadiène-2,4 al :

n°	$Cl_2C=\underset{CH_3}{C}-CH=CH-CHO$	Pipéridine	Ether anhydre	Temps	Température	Chlorhydrate de pipéridine	Rdt en Chlor. pipér.
1	1,725g 0,0105 mole	6g 0,07 mole	40 cm^3	70 h	20-25°	0,193g	7,5%
2	1,05 g 0,0063 mole	5g 0,05 mole	25 cm^3	1 h	reflux	0,122g	8 %
3	1,07 g 0,0065 mole	2,2g 0,026 mole	0	20 h	20-25°	0,158g	10 %
4	0,98 g 0,006 mole	2g 0,024 mole	0	2 h	reflux	0,160g	11 %
5	0,98 g 0,006 mole	7g 0,082 mole	0	4 h	reflux	0,160g	11 %

On verse goutte à goutte l'aldéhyde (éventuellement en solution dans 20 cm^3 d'éther anhydre) dans la pipéridine (éventuellement diluée dans le restant d'éther) en agitant et en refroidissant le milieu réactionnel dans un bain d'eau glacée. On conserve à température ambiante un certain temps ou on porte à reflux selon le cas. Puis on ajoute de l'éther anhydre dans les essais qui sont effectués sans solvant. On recueille par essorage le chlorhydrate de pipéridine et on le rince avec un peu d'éther anhydre :

F = 244° (Kofler)

On évapore l'éther au bain-marie. En ajoutant de l'éther de pétrole aucun précipité cristallin n'est apparu. Dans l'essai n°2 les spectres U.V. dans l'éthanol montrent l'altération de l'aldéhyde de départ. Au bout de 1 h de reflux le coefficient d'absorption pour λ_{max} = 287 mμ est égal à 57% de ce qu'il était au début de l'essai et aucune nouvelle bande d'absorption n'apparait.

Dichloro-5,5 méthyl-4 pentadiène-2,4 ol-1 15

$Cl_2C=C(CH_3)-CH=CH-CH_2OH$

A 7 g (0,0425 mole) de dichloro-5,5 méthyl-4 pentadiène-2,4 al dissous dans 165 cm^3 de méthanol distillé et 16,5 cm^3 d'eau, on ajoute par petites portions 9,4 g (0,175 mole) de borohydrure de potassium. On agite le milieu réactionnel pendant une nuit. On évapore la majeure partie du méthanol. On ajoute de l'éther et de l'acide sulfurique 2N. Le complexe est hydrolysé et les produits minéraux (borates ...) se dissolvent dans la phase aqueuse. On lave la phase organique éthérée avec une solution saturée de bicarbonate de sodium, puis à l'eau saturée de chlorure de sodium. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre et évaporation du solvant on distille 6,4 g d'un liquide visqueux très légèrement jaune (Rdt = 90%), qui jaunit rapidement et s'altère même au réfrigérateur.

$Eb_{0,6mm} = 83\text{-}84°$ $\qquad n_D^{16°} = 1,5453$

Analyse : $C_6H_8OCl_2 = 167,04$

Calc. %	C	43,14	H	4,83	Cl	42,45
Tr.		43,41		5,04		41,79

Spectre U.V. (éthanol) : $\lambda_{inflexion}$ = 241 mμ, 257 mμ

ε = 19.000, 14.000 respectivement

λ_{max} = 248 mμ ε = 22.000

Spectre I.R. : bandes à 3300 (F) O-H associés, 1640 (m) double liaison conjuguée, 1615 (m) double liaison conjuguée, 1585 (F) double liaison conjuguée, 1010 (F) C-OH , 965 (F) cm^{-1} CH=CH trans

Dinitro-3,5 benzoate :

Il est préparé selon la méthode de Brewster et Ciotti[32].

A 0,212 g (0,001 mole) d'acide dinitro-3,5 benzoïque dissous dans 10 cm^3 de pyridine anhydre on ajoute 0,38 g (0,002 mole) de chlorure de paratoluènesulfonyle. On refroidit dans un bain d'eau glacée la solution préservée de l'humidité par une garde à chlorure de calcium et on y ajoute 0,167 g (0,001 mole) de dichloro-5,5 méthyl-4 pentadiène-2,4 ol-1. On maintient le mélange 1 h dans un

bain glacé, puis on le jette sur 40 g de glace pilée. On extrait la phase organique avec du chloroforme. On lave avec de l'acide chlorhydrique N, puis avec une solution saturée de bicarbonate de sodium, enfin avec de l'eau. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre et évaporation du chloroforme le résidu cristallise. On purifie la solution alcoolique par le noir animal et on obtient des cristaux incolores par recristallisations dans l'alcool :

F = 108°

Analyse : $C_{13}H_{10}O_6N_2Cl_2$ = 361,14

Calc. %	C	43,23	H	2,79	N	7,76	Cl	19,64
Tr.		43,41		2,77		7,96		19,44

Spectre U.V. (éthanol) :

λ_{max} étalé = 245 mμ ε = 35.500

Dichloro-5,5 méthyl-4 pentadiène-2,4 oïque : 14

$Cl_2C=C(CH_3)-CH=CH-COOH$

0,495 g (0,003 mole) de dichloro-5,5 méthyl-4 pentadiène-2,4 al sont dissous dans une solution alcoolique de 1,4 g (0,0083 mole) de nitrate d'argent. En agitant on ajoute 11,6 cm^3 (0,0116 mole) de soude N par petites portions toutes les 5 minutes en l'espace d'une heure. On laisse ensuite le mélange reposer pendant 20 h. On filtre le précipité d'argent et on neutralise l'excès de soude par un courant de gaz carbonique. On évapore l'alcool, acidifie avec de l'acide chlorhydrique 2N. On extrait la phase organique à l'éther, puis la phase étherée plusieurs fois avec une solution saturée de bicarbonate de sodium. On acidifie la solution bicarbonatée obtenue avec de l'acide chlorhydrique et on essore le précipité. On recueille 0,445 g d'acide attendu (Rdt = 82%). On recristallise dans l'éther de pétrole.

Cristaux incolores F = 176-177°

Analyse : $C_6H_6O_2Cl_2$ = 181,02

Calc. %	C	39,81	H	3,34	Cl	39,18
Tr.		39,86		3,54		39,15

Spectre U.V. (éthanol)

λ_{max} = 273 mμ ε = 22.000

Spectre I.R. : large bande (F) à 2800-2900 O-H, bandes (F) à 1680 carbonyle, bandes (F) à 1615 double liaison conjuguée, bandes (F) à 1560 double liaison conjuguée, bandes (F) à 982 cm^{-1} CH=CH trans, bandes (m) à 722 cm^{-1} C-Cl

Spectre de RMN ($CDCl_3$)

2,06 ppm singulet (3H) méthyle

6,02 ppm doublet (1H) J = 16 Hz proton vinylique du carbone 2

7,92 ppm doublet (1H) J = 16 Hz proton vinylique du carbone 3

La littérature[28] indique : F(benzène) = 179-181°

Dichloro-1,1 diéthoxy-5,5 méthyl-2 pentadiène-1,3 : 16

$$Cl_2C=C(CH_3)-CH=CH-CH(OC_2H_5)_2$$

1) A partir du dichloro-5,5 méthyl-4 pentadiène-2,4 al :

A 50 g (0,3 mole) d'aldéhyde on ajoute 89 g (0,6 mole) d'orthoformiate d'éthyle dissous dans 50 cm^3 d'éthanol anhydre en maintenant la température aux environs de 30°. Puis on verse goutte à goutte 0,1 g d'acide para-toluènesulfonique en solution dans 5 cm^3 d'éthanol anhydre. Après 20 h d'agitation à la température ambiante le milieu jaunit. Après alcalinisation par 1,5 g de potasse anhydre dissoute dans 20 cm^3 d'éthanol anhydre, on pratique l'extraction comme dans la préparation du dichloro-1,1 diéthoxy-3,3 méthyl-2 propène-1.

Par distillation on obtient 63 g de liquide incolore (Rdt = 87%)

$Eb_{1,5mm} = 104°$ $\quad n_D^{17°5} = 1,4920$

$Eb_{0,25mm} = 75°$

Analyse : $C_{10}H_{16}O_2Cl_2 = 239,14$

Calc. %	C	50,22	H	6,74	Cl	29,65
Tr.		50,50		6,89		29,46

Spectre U.V. (éthanol)

λ_{max} = 242, 250, 259 mμ

ε = 13.350, 15150, 11700 respectivement

Spectre I.R. :

Bandes (f) 1635, (m) 1575 : double liaison conjuguée

Bandes (F) 1440, 1370, 1335, 1190, 1055, 1000, 975, 965, 908 cm^{-1}

2) A partir du dichloro-1,1 méthyl-2 triéthoxy-3,5,5 pentène-1

On chauffe vers 130-140° un ballon à distiller contenant 57 g (0,2 mole) de ce composé avec 0,3 g de sulfate acide de potassium. Dans une petite éprouvette graduée on recueille 11 cm^3 d'éthanol qui distille (94% de la quantité attendue). Le résidu est alors distillé sous vide. On obtient :

- 3 g Eb_{11mm} = 98-110° , cristaux jaunes (F = 35°), de dichloro-5,5 méthyl-4 pentadiène-2,4 al. Rdt = 9%. Spectre I.R. identique à celui de l'échantillon authentique
- 26 g Eb_{11mm} = 112-120°, liquide jaune pâle, Rdt (calculé en acétal) = 54%
- 13,5 g Eb_{11mm} = 120°, liquide incolore, acétal; Rdt = 28%, Spectres I.R. et U.V. : cf ci-dessus.

Le liquide jaune pâle est constitué par un mélange d'aldéhyde et de son acétal : le spectre I.R. montre une bande d'intensité moyenne à 1685 cm^{-1} correspondant au carbonyle de l'aldéhyde et les bandes de l'acétal (cf. ci-dessus). Le spectre U.V. dans l'éthanol permet de calculer très approximativement les pourcentages respectifs d'aldéhyde (80%) et d'acétal (20%) à cause de l'interférence assez importante de leurs bandes d'absorption :

λ_{max} = 242, 250, 258 mμ pour l'acétal

et λ_{max} = 287 mμ pour l'aldéhyde

Diéthoxy-1,1 propane :

$CH_3-CH_2-CH(OC_2H_5)_2$ $C_7H_{16}O_2$ = 132,20

A 1,4 l d'éthanol anhydre contenant 8,4 g de chlorure d'ammonium, on ajoute goutte à goutte en 1 h 30 405 g (7 moles) d'aldéhyde propionique séché sur sulfate de calcium et distillé. Pendant l'addition on refroidit le milieu réactionnel à l'aide d'un bain glacé, puis on le laisse reposer une semaine. On ajoute du carbonate de potassium anhydre et on agite pendant 1 h. Après filtration on distille avec une colonne Towers (colonne à 7 plateaux).

On obtient 370 g (Rdt = 40%) d'acétal

Eb = 123-124° n_D^{20} = 1,3920

La littérature[36] indique :

Eb = 123-124° n_D^{19} = 1,3924

Ethoxy-1 propène-1 :

$CH_3CH=CH-O-C_2H_5$ 21 $C_5H_{10}O$ = 86,13

Ce produit est préparé selon la méthode de Mikhailov et Povarov[22] et celle de Yanovskaya, Yufit et Kucherov[23].

A 370 g (2,8 moles) de diéthoxy-1,1 propane on ajoute 310 mg d'acide para-toluènesulfonique et 10 cm^3 de quinoléine. On distille le mélange avec une colonne Towers (colonne à 7 plateaux) de telle manière que les vapeurs soient condensées au sommet de la colonne entre 60 et 80°. Le distillat est lavé plusieurs fois avec 400 cm^3 d'une solution de carbonate de sodium à 2%. On sèche sur carbonate de potassium anhydre. Par distillation on obtient 178 g (Rdt = 74%) d'oxyde d'éthyle et de propènyle.

Eb = 69-70° n_D^{20} = 1,3985

La littérature[37] indique :

Eb = 69° n_D^{20} = 1,3988

Spectre I.R. : bande forte à 1665 cm^{-1} (double liaison)

Dichloro-1,1 diméthyl-2,6 triéthoxy-5,7,7 heptadiène-1,3 17
et Dichloro-7,7 diméthyl-2,6 heptatriène-2,4,6 al 18

$Cl_2C=C(CH_3)-CH=CH-CH=C(CH_3)-CHO$

En agitant et en maintenant la température du milieu réactionnel entre 30 et 35° on ajoute goutte à goutte 8,6 g (0,1 mole) d'oxyde d'éthyle et de propényle à un mélange de 24 g (0,1 mole) de dichloro-1,1 diéthoxy-5,5 méthyl-2 pentadiène-1,3 et de 2 cm^3 de catalyseur préparé ci-dessus (Cf. préparation du dichloro-1,1 méthyl-2 triéthoxy-3,5,5 pentène-1). L'addition terminée on agite encore pendant 20 minutes puis on ajoute 20 cm^3 de soude 2N. Le milieu vire du brun rougeâtre au brun jaunâtre. On ajoute 20 cm^3 d'éther et on sépare les sels de zinc par essorage. On extrait la

phase organique à l'éther et on la sèche sur carbonate de potassium anhydre. Après évaporation des solvants, si l'on essaie de distiller sous vide (0,05 mm) en atmosphère d'azote, le dichloro-1,1 diméthyl-2,6 triéthoxy-5,7,7 heptadiène-1,3 brunit fortement, devient visqueux et se décompose.

Spectre U.V. du dichloro-1,1 diméthyl-2,6 triéthoxy-5,7,7 heptadiène-1,3 brut: (éthanol)

λ_{max} = 245, 253 et 262 mμ

Le produit brut (31 g) est donc traité directement par 80 cm^3 d'un mélange composé d'acide acétique à 75% contenant 0,2 cm^3 d'acide sulfurique concentré et une pointe de spatule d'hydroquinone. Après 1 h de reflux on effectue la même extraction que dans la préparation du dichloro-5,5 méthyl-4 pentadiène-2,4 al. Après évaporation de l'éther le résidu brun est repris par du benzène. On filtre la solution benzènique sur alumine et après évaporation du solvant on recueille 14,5 g d'aldéhyde : poudre jaunâtre (Rdt = 70%) F = 82°

Plusieurs recristallisations dans l'éther de pétrole conduisent à une poudre cristalline légèrement jaune : F = 85°

Analyse : $C_9H_{10}OCl_2$ = 205,08

Calc. %	C	52,70	H	4,92	Cl	34,58
Tr.		52,76		5,03		34,66

Spectre U.V. (éthanol)

λ_{max} = 322 mμ ε = 40.500

Spectre I.R. : bandes à 1675 (F) carbonyle conjugué
1615 (m) double liaison conjuguée
1585 (m) " " "
1545 (m) " " "
965 cm^{-1} (m) CH=CH trans

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : aiguilles rouge sombre

F(chloroforme-méthanol) = 246°

Analyse : $C_{15}H_{14}O_4N_4Cl_2$ = 385,21

Calc. %	C	46,77	H	3,66	N	14,54	Cl	18,41
Tr.		46,55		3,77		14,46		18,40

Spectre U.V. : (chloroforme)

λ_{max} = 330 mμ, 402 mμ ε = 18.850, 49.600 respectivement

Semi-carbazone :

Après purification de la solution méthanolique par le noir animal et plusieurs recristallisations dans le méthanol, on obtient des paillettes contonneuses à reflets jaunes très clairs.

F = 265-267° (décomposition) (Kofler)

Ce produit sera conservé à l'abri de la lumière, car il jaunit.

Analyse : $C_{10}H_{13}ON_3Cl_2$ = 262,14

Calc. %	C	45,81	H	5,00	N	16,03	Cl	27,05
Tr.		45,71		5,14		16,26		27,18

Spectre U.V. : (éthanol)

$\lambda_{inflexion}$ = 320 mμ ε = 46.400

λ_{max} = 334 mμ, 351 mμ ε = 68.500, 59.500 respectivement

Dichloro-7,7 diméthyl-2,6 heptatriène-2,4,6 ol : 20

$Cl_2C=C(CH_3)-CH=CH-CH=C(CH_3)-CH_2OH$ $C_9H_{12}OCl_2$ = 207,1

A une suspension de 0,285 g (0,0075 mole) d'hydrure double d'aluminium et de lithium dans 20 cm^3 d'éther anhydre on ajoute en agitant vigoureusement goutte à goutte 3,08 g (0,015 mole) de dichloro-7,7 diméthyl-2,6 heptatriène-2,4,6 al dissous dans 30 cm^3 d'éther anhydre. L'addition terminée on agite encore 1 h puis on décompose le complexe et l'hydrure en excès prudemment avec de l'éther saturé d'eau puis avec de l'eau. On acidifie doucement avec de l'acide chlorhydrique N, puis on extrait à l'éther. Les phases étherées sont lavées à l'eau. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre et évaporation du solvant, on recueille 2,95 g d'une huile visqueuse jaune qui cristallise au réfrigérateur au bout de 48 h. (Rdt = 97%). Il n'a pas été possible de recristalliser dans l'éther de pétrole, car le point de fusion voisin de 0° empêche tout essorage.

Spectre I.R. :

Absence totale de la bande carbonyle à 1675 cm^{-1} de l'aldéhyde de départ.

Bande forte large à 3320 cm^{-1} : O-H associés

Bandes moyennes à 1640, 1560 cm^{-1} : doubles liaisons conjuguées

Bande (F) à 960 cm^{-1} : CH=CH trans

Spectre U.V. : (éthanol)

λ_{max} = 279, 290, 302 mμ ε = 27.600, 35.300, 28.600 respectivement

Spectre de RMN ($CDCl_3$)

1,82 ppm doublet
1,9 ppm petit massif } 3 H méthyle du Carbone 2 J_{CH_3,H_3} = 1 Hz

2,04 ppm singulet
2,1 ppm petit singulet } 3 H méthyle du Carbone 6

2,6 ppm singulet : 1 H Hydroxyle

3,92 ppm petit singulet
4,1 ppm singulet } 2 H méthylène de CH_2OH

6,2 ppm, multiplet (doublet de quadruplet probablement) : 1 H proton vinylique : probablement hydrogène du carbone 3

6,65 ppm, multiplet : 2 H : protons vinyliques des carbones 4 et 5 vraisemblablement

Nous pensons que les pics à 1,9, 2,1 et 4,1 ppm sont dus à la présence en faible quantité d'un isomère géométrique.

Phényluréthane : cristaux incolores

F (benzène + éther de pétrole) = 126° (Kofler)

Analyse : $C_{16}H_{17}O_2NCl_2$ = 326,22

Calc. %	C	58,90	H	5,26	N	4,30	Cl	21,74
Tr.		58,99		5,53		4,50		21,81

Spectre U.V. : (éthanol)

λ_{max} = 235, 278, 288, 302 mμ

ε = 20.500, 39.200, 51.300, 39.200 respectivement

Spectre I.R. :

Bandes (F) à 3300 (N-H), 1700 (C=O), 1600 (double liaison conjuguée) 1535 (N-H), 1245 (C-O). Bandes (m) à 770, (f) à 695 cm^{-1}. C-H du phényle monosubstitué et C-Cl.

Dichloro-7,7 diméthyl-2,6 heptatriène-2,4,6 oïque : 19

$Cl_2C=C(CH_3)-CH=CH-CH=C(CH_3)-COOH$

En oxydant 1,02 g (0,005 mole) de dichloro-7,7 diméthyl-2,6 heptatriène-2,4,6 al à l'aide d'une solution alcoolique de 2,4 g (0,0141 mole) de nitrate d'argent et de 20 cm^3 de soude N en suivant le même mode opératoire que pour la préparation du dichloro -5,5 méthyl-4 pentadiène-2,4 oïque, on obtient 0,210 g d'acide (Rdt = 19%) qu'on recristallise dans le cyclohexane.

Poudre blanche F = 157-158°

Analyse : $C_9H_{10}O_2Cl_2$ = 221,08

Calc. %	C	48,89	H	4,56	Cl 32,08
Tr.		48,90		4,57	31,38

Spectre U.V. : (éthanol)

$\lambda_{inflexion}$ = 295, 317 mμ ε = 30.400, 32.050 respectivement

λ_{max} = 307mμ ε = 39.200

Spectre I.R. :

Bande large (F) à 2925-2850 O-H associés

Bande (F) à 1665 carbonyle conjugué

(m) à 1605 doubles liaisons conjuguées

(f) à 1590 " " "

(F) à 970 CH=CH trans

(f) à 755 cm^{-1} C-Cl

Spectre de RMN (deutéroacétone)

2 ppm doublet 3 H, méthyle sur le carbone 2 : J_{CH_3,H_3} = 1,5 Hz

2,14 ppm singulet 3 H, méthyle sur le carbone 6

6,85 ppm à 7,5 ppm multiplet, 3 H vinyliques; dans ce multiplet nous pensons distinguer un doublet de quadruplet centré à 7,35 ppm attribuable au proton vinylique porté par le carbone 3 :

J_{CH_3,H_3} = 1,5 Hz

J_{H_3,H_4} = 11 Hz

CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE

1 - D.G. Kundiger et G.F. Morris, J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 5988

2 - D.G. Kundiger, H. Pledger et L.E. Ott, J. Amer. Soc., 1955, 77, 6659

3 - C.C. Price et H.D. Marshall, J. Org. Chem., 1943, 8, 532

4 - G. Blanc, D.R.P. 347.583 (30-6-1918)

5 - G.F. Morris, Dissertation Abstr., 21, 3273, (1961). Chem. Abstr. 1961, 55, 18580$_i$

6 - A. Roedig et H. Becker, Ann. Chem., 1955, 597, 214

7 - C. Raulet et E. Levas, Bull. Soc. Chim., 1963, 2139

8 - M. Kenzie et J.H. Stocker, J. Org. Chem., 1955, 20, 1695

9 - E.M. Mueller-Cunradi et K. Pieroh, U.S.P. 2165962 (1939)

10 - R.I. Hoaglin et D.H. Hirsh, J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71,3468

11 - J.W. Copenhaver a) U.S.P. 2586305 (1952); Chem. Abstr., 1953, 47, 2212 b) U.S.P. 2586306 (1952) " " "
" "

12 - a) O. Isler, H. Gutman, H. Lindlar, M. Montavon, R. Ruegg, G. Ryser et P. Zeller, Helv. Chem. Acta, 1956, 39, 463
b) O. Isler, H. Lindlar, M. Montavon, R. Ruegg et P. Zeller, Helv. Chem. Acta, 1956, 39, 249

13 - a) I.N. Nazarov, S.M. Makin et B.K. Kruptsov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 1957, 117, 823; Proc. Acad. Sci. USSR, 1957, 117, 1071; Chem. Abstr. 1958, 52, 8036
b) I.N. Nazarov, S.M. Makin et B.K. Kruptsov, Zh. Obshch. Khim, 1959, 29, 3683; Chem. Abstr., 1960, 54, 19462
c) I.N. Nazarov, I.I. Nazarova et I.V. Torgov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1958, 122, 82; Proc. Acad. Sci. USSR, 1958, 122, 653; Chem. Abstr. 1959, 53, 1123
d) I.N. Nazarov, S.M. Makin et B.K. Kruptsov, Zh. Obshch. Khim 1959, 29, 3692; Chem. Abstr., 1960, 54, 19534

14 - B.M. Mikhailov et G.S. Ter-Sarkisyan,
a) Zh. Obshch. Khim., 1959, 29, 1642; J. Gen. Chem. USSR, 1959, 29, 1617; Chem. Abstr., 1960, 54, 10952

b) Zh. Obshch. Khim., 1959, 29, 2560; J. Gen. Chem. USSR, 1959, 29, 2524

15 - G.I. Samokhalov, L.A. Vakulova, T.V. Men, L.T. Zhikhmeva, V.I. Koltunova et N.A. Preobrazhenskii, Zh. Obshch. Khim, 1959, 29, 2575; J. Gen. Chem. USSR, 1959, 29, 2538

16 - a) V.T. Klimko, T.V. Protopopova et A.P. Skoldinov, Zh.Obshch. Khim, 1964, 34, 109; J. Gen. Chem. USSR, 1964, 34, 108; Chem. Abstr. 1964, 60, 10535 e

b) R. Ya. Popova, T.V. Protopopova, V.G. Vinokurov et A.P. Skoldinov, Zh. Obshch. Khim., 1964, 34, 114; J. Gen. Chem. USSR, 1964, 34, 113; Chem. Abstr., 1964, 60, 10535 g

c) R. Ya. Popova, T.V. Protopopova, V.T. Troitkaya et A.P. Skoldinov, Probl. Organ. Sinteza, Akad. Nauk SSSR, Otd. Obshch.i. Tekhn. Khim., 1965, 44; Chem. Abstr., 1966, 64, 9582 h

17 - a) A.N. Nesmeyanov, R. Kh. Freidlina et L.I. Zarharkin, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1954, 97, 91; Chem. Abstr., 1955, 49, 8793

b) L.I. Zakharkin, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1955, 105, 985; Chem. Abstr. 1956, 50, 11237

c) L.I. Zakharkin et L.P. Sorokina, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk, 1960, 1583; Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1960, 1473; Chem. Abstr. 1961, 55, 9276

d) L.I. Zakharkin et L.P. Sorokina, Izvest. Akad. Nauk SSSR Otdel. Khim. Nauk, 1962, 821; Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1962, 765; Chem. Abstr. 1962, 57, 12305 c

e) E. Ts. Chukovskaya, A.A. Kamyshova et R. Kh. Freidlina, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1965, 461; Chem. Abstr. 1965, 63, 478 h

18 - M. Julia et J. Bullot, C.R. Acad. Sci, 1959, 249, 129

19 - M. Julia et J. Bullot, Bull. Soc. Chim., 1958, 1828

20 - M. Julia et J. Bullot, Bull. Soc. Chim., 1960, 23

21 - a) M. Julia et J. Bouchaudon, C.R. Acad. Sci., 1961, 253, 1111

b) J. Bouchaudon, Thèse Ingénieur-Docteur, Paris, 1962

22 - B.M. Mikhailov et L.P. Povarov, Zh. Obshch. Khim., 1959, 29, 2079; J. Gen. Chem. USSR, 1959, 29, 2048; Chem. Abstr., 1960, 54, 10851

23 - L.A. Yanovskaya, S.S. Yufit et V.F. Kucherov, Izvest. Akad. Nauk SSSR. Otdel. Khim. Nauk, 1960, 1246; Chem. Abstr. 1960, 54, 24452

24 - I.M. Heilbron, E.R.H. Jones et M. Julia, J. Chem. Soc., 1949, 1430

25 - H.B. Hass et M.L. Bender, Organic Syntheses, 1950, 30, 99

26 - M. Julia et J.M. Surzur, Bull. Soc. Chim., 1956, 1626

27 - M. Delépine et P. Bonnet, C.R. Acad. Sci., 1909, 149, 39

28 - A. Roedig et W. Ruch, Ann. Chem., 1969, 730, 57

29 - L.A. Yanovskaya, R.N. Stepanova et V.F. Kucherov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1967, 1334; Chem. Abstr. 1968, 68, 12443 p

30 - E. Blout et M. Fields, J. Amer. Chem. Soc, 1948, 70, 189

31 - A.E. Gillam, E. Stern et E.R.H. Jones, "An introduction to electronic absorption in organic chemistry" Londres, 1955

32 - J.H. Brewster et C.J. Ciotti, J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 6214

33 - G.H. Alt et A.J. Speziale, J. Org. Chem., 1965, 30, 1407

34 - A.G. Cook, "Enamines", Ed. Marcel Dekker, New York, 1969

35 - J. Dabrowski et K. Kamienska-Trela, Spectrochem. Acta, 1966, 22, 211

36 - A. Kirrmann, Bull. Soc. Chim., 1939, 6, 841

37 - I.N. Nazarov, S.M. Makin, B.K. Kruptsov et V.A. Mironov, Zh. Obshch. Khim., 1959, 29, 111; J. Gen. Chem. USSR, 1959, 29, 116

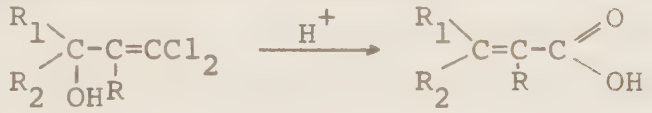
38 - F. Pochat et E. Levas, C.R. Acad. Sci., série C, 1969, 268, 100

F. Pochat, A. Le Coq et E. Levas, C.R. Acad. Sci., série C, 1966, 262, 135.

CHAPITRE II

Etude du comportement en milieu acide d'alcools secondaires porteurs du groupement α-méthyldichlorovinylique. Synthèse de pyrones-2 à partir de composés carbonylés ∂-dichlorovinyliques.

Nous avons vu dans l'introduction les étapes qui ont amené à l'extension de la réaction de transposition allylique aux alcools dichlorovinylés en vue de la préparation d'acides α,β-éthyléniques selon le schéma :



Nous allons faire une brève revue du comportement en milieu acide de ces alcools.

En 1949 Heilbron, Jones et Julia[1] ont montré que dans le cas des alcools dichlorovinylés tertiaires (R = H, $R_2 = CH_3$) aucun réarrangement allylique n'a lieu que R_1 soit saturé ou acétylénique. Nesmeyanov[2] a observé la deshydratation en diène quand $R_1 = C_6H_5$. En ce qui concerne les alcools dichlorovinyliques secondaires (R_2 = H) nous distinguerons 3 paragraphes :

I - R = H

II - R = Cl

III - R = CH_3 : ce paragraphe sera consacré à l'exposé des résultats de nos recherches.

I - R = H

a) Groupement R_1 aliphatique : avec R_1 = butyle

Zakharkin[3] n'a pas obtenu de produit de transposition même après un long chauffage avec de l'acide sulfurique à 10 %

b) Groupement R_1 aromatique :

Nesmeyanov et Zakharkin[2,3] ont préparé facilement par chauffage en milieu acétique-chlorhydrique l'acide cinnamique et l'

cide p-chlorocinnamique. Le chauffage avec une trace d'acide sulfurique de l'alcool C_6H_5-CHOH-CH=CCl_2 le transpose avec un rendement de 40% en chlorure d'acide C_6H_5-CH=CH-COCl, ce qui permet à Levas et ses collaborateurs[4] de mettre en évidence le mécanisme de transposition implicitement supposé jusqu'alors : protonation de l'hydroxyle, deshydratation, transposition lors de l'hydrolyse :

$$R_1\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\text{-}CH{=}CCl_2 \xrightarrow{H^+} R_1\text{-}\underset{\underset{H\quad H}{O^+}}{CH}\text{-}CH{=}CCl_2 \xrightarrow{-H_2O} R_1\text{-}\overset{+}{C}H\text{-}CH{=}CCl_2$$

$$R_1\text{-}\overset{+}{C}H\text{-}CH{=}CCl_2 \longleftrightarrow R_1\text{-}CH{=}CH\text{-}\overset{+}{C}Cl_2 \xrightarrow{H_2O} R_1\text{-}CH{=}CH\text{-}COCl + HCl + H^+$$

Dans le cas des alcools vinylogues :

$$C_6H_5\text{-}CHOH\text{-}(CH{=}CH)_n\text{-}CH{=}CCl_2$$

- si n = 1 par chauffage à reflux dans le mélange d'acides acétique, chlorhydrique et d'eau, on a pu préparer l'acide cinnamylidéneacétique avec un rendement de 40%[5,6,7].

- si n = 2 la transposition n'a plus lieu[8] : dans les mêmes conditions, l'huile résultant de la condensation du bromure de phénylmagnésium avec le dichloro-7,7 heptatriène-2,4,6 al se résinifie.

c) Groupement R_1 dichlorovinylique : Cl_2C=CH-

Récemment Levas et ses collaborateurs[4] ont obtenu l'acide Cl_2C=CH-CH-CH-COOH avec un rendement excellent (96%) en chauffant 1 h le tétrachloro-1,1,5,5 pentadiène-1,4 ol-3 dans le mélange d'acides acétique et chlorhydrique.

d) Groupement R_1 acétylénique : R'-C≡C-

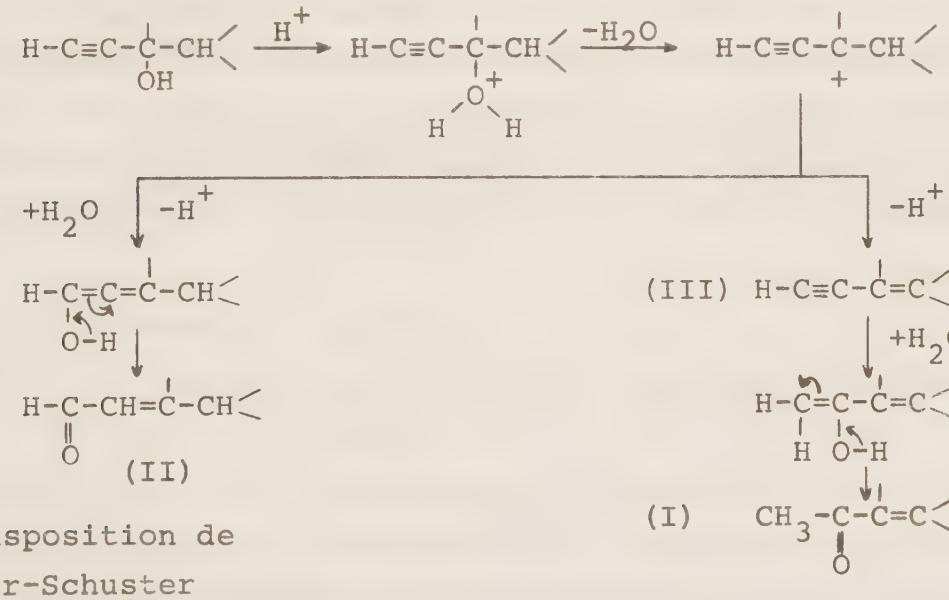
La transposition allylique en acides α-éthyléniques γ-acétyléniques a pu être réalisée par Julia et Bullot[8,9,10] par reflux dans le dioxanne légèrement sulfurique. Elle a pu être étendue au diol Cl_2C=CH-CHOH-C≡C-CHOH-CH=CCl_2 qui donne alors avec un rendement de 32% le diacide COOH-CH=CH-C≡C-CH=CH-COOH[10].

Par contre dans les conditions de transposition employées par Nesmeyanov (chauffage en milieu acétique-chlorhydrique) il y a d'abord mise en jeu de la triple liaison avant l'hydrolyse du groupement dichlorovinylique. Julia et Bullot[8,11] ont montré que le mécanisme de la transformation de ces alcools acétyléniques dichlorovinyliques en cétones diéniques

$$R'\text{-}CO\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CCl_2$$

est le même que celui de l'un des cas de transposition en milieu acide des carbinols acétyléniques vrais qui a suscité depuis les travaux de Rupe[12] et de Mac Gregor[13] de nombreuses controverses sur lesquelles nous ne reviendrons pas ici puisqu'une mise au point a été effectuée par Heilmann et Glénat[14]. Ces carbinols peuvent se transposer en cétones α-β éthyléniques (I) ou en aldéhydes α-β éthyléniques (II) ou encore se deshydrater en vinylacétylènes (III) : pour une revue d'ensemble voir Swaminathan et Narayanan[15].

Le schéma suivant résume les mécanismes généralement admis[16]



Transposition de Meyer-Schuster
Déplacement 1-3 du groupement hydroxyle

Transposition de Rupe
Déplacement 1-2 du groupement hydroxyle

Alors qu'une transposition est généralement obtenue à partir de tous les alcools tertiaires acétyléniques, seuls les alcools secondaires acétyléniques pouvant donner des carbocations stables

tels que A ou B :

A : $H-C\equiv C-\overset{+}{C}H-C_6H_5$

B : $H-C\equiv C-\overset{+}{C}H-CH=CH-CH_3$

subissent en présence d'acide formique ou de résine échangeuse d'ion en milieu acétique, la transposition en dérivé carbonylé (carbocation A) ou la transposition allylique (carbocation B) au lieu de s'esterifier ou de rester inchangés comme les alcools à groupement aliphatique[17,18].

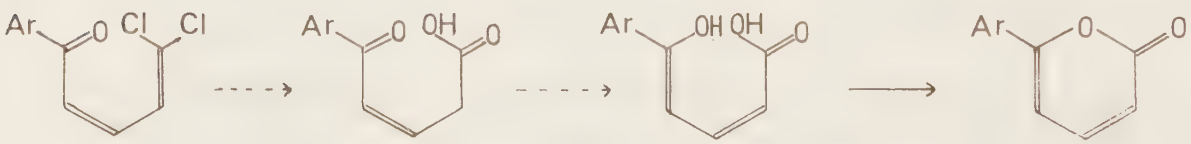
Julia et Bullot ont conclu que la formation des cétones $Ar-CO-CH=CH-CH=CCl_2$[8,11] résultait d'une transposition avec déplacement 1-3 du groupement hydroxyle :

$$Ar-C\equiv C-CHOH-CH=CCl_2 \longrightarrow (Ar-C\equiv C-\overset{+}{C}H-CH=CCl_2) \longrightarrow (Ar-\overset{+}{C}=C=CH-CH=CCl_2)$$

$$\longrightarrow (Ar-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=C=CH-CH=CCl_2) \longrightarrow Ar-CO-CH=CH-CH=CCl_2$$

Cette réaction a été généralisée aux carbinols non aromatiques $R'-C\equiv C-CHOH-CH=CCl_2$ où R' = méthyle, n-butyle, H.

La dernière étape de la réaction de ces carbinols en milieu acétique-chlorhydrique ou phosphorique est la formation d'α-pyrones que l'on explique aisément par suite de l'hydrolyse du groupement dichlorovinylique fortement activé par le carbonyle en ∂:

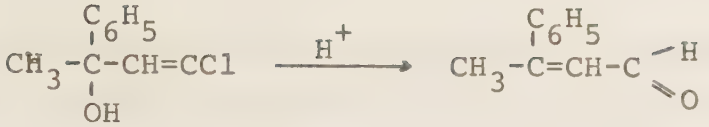


Cette nouvelle méthode de préparation des aryl-6 pyrones-2 a permis à Julia et Bullot[8,9,11] de réaliser entre autres la synthèse de produits naturels tels que la phényl-6 pyrone-2 ou phénylcommaline et la (méthylènedioxy-3,4 phényl)-6 pyrone-2 ou paracotoïne extraite de l'écorce de bois de Rose (Aniba paracoto, Lauracées).

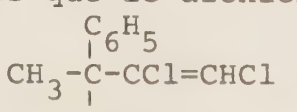
II - R = Cl

a) Alcools trichlorovinylés aliphatiques :

Si l'on remarque - d'une part que le chloro-4 phényl-2 butène-3 ol-2 se transpose en aldéhyde en milieu acide :

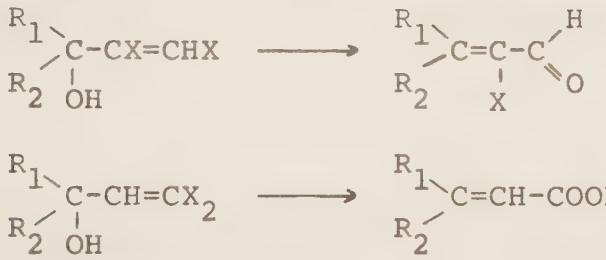


tandis que le dichloro-3,4 phényl-2 butène-3 ol-2



se deshydrate et si l'on sait

- d'autre part qu'en ce qui concerne les transpositions allyliques, les alcools α,β dihalogénés se comportent parallèlement à leurs homologues β,β dihalogénés[19]



On peut prévoir que les essais de transposition des alcools R_1-CHOH-CCl=CCl_2 avec R_1 = éthyle ou butyle échoueront[20] puisqu'ils ont échoué pour R_1-CHOH-CH=CCl_2.

b) Alcools trichlorovinylés aromatiques :

Zakharkin[3] a montré que la transposition de ces alcools était beaucoup plus longue que celle des homologues dichlorés, mais le taux de transformation reste excellent (75% avec R_1 = C_6H_5).

c) Groupement R_1 dichlorovinylique : Cl_2C=CH-

Dans le cas de l'alcool pentachloré

Cl_2C=CH-CHOH-CCl=CCl_2

deux types de transposition sont possibles et l'on obtient effectivement avec un rendement global de 70% un mélange de 2 acides isomères Cl_2C=CCl-CH=CH-COOH

et Cl_2C=CH-CH=CCl-COOH avec prédominance évidemment du premier[4].

d) Alcools trichlorovinylés acétyléniques :

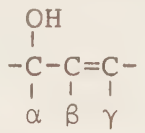
L'alcool C_6H_5-C≡C-CHOH-CCl=CCl_2[20] s'est comporté comme son homologue dichloré : transposition en acide (Rdt = 24%) par reflux dans le dioxanne sulfurique, transpositio

en cétone (Rdt = 91%) puis cyclisation en phényl-6 chloro-3 pyrone-2 (Rdt = 42%) par reflux en milieu acétique-chlorhydrique.

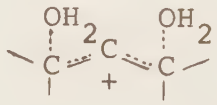
III - $\underline{R = CH_3}$

Nous avons pensé que des transpositions analogues pouvaient avoir lieu pour des composés porteurs du groupement méthyl-dichlorovinylique.

En effet Braude et ses collaborateurs[21] ont montré que les substituants α,β ou γ-méthyle sur le système allylique multiplient la vitesse d'isomérisation des alcools allyliques par les facteurs 10^2, 10^1, 10^3 respectivement.



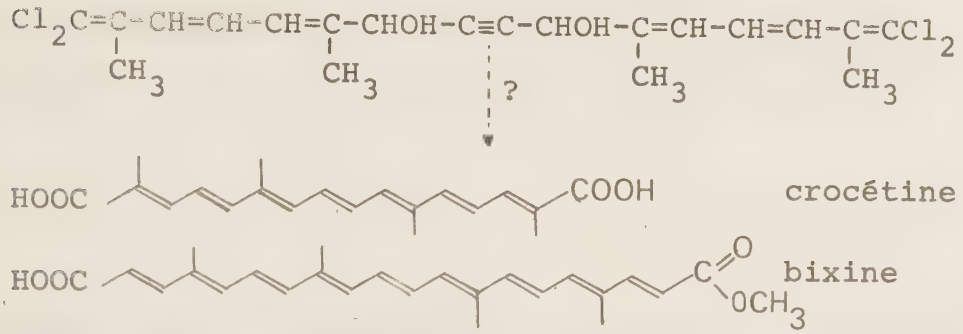
Des substituants insaturés en α ont sur la transposition allylique un effet activant qui est probablement du au recouvrement de leurs orbitales π et de celle du système allylique. Ce recouvrement concourt à la stabilisation du carbocation (état de transition) :

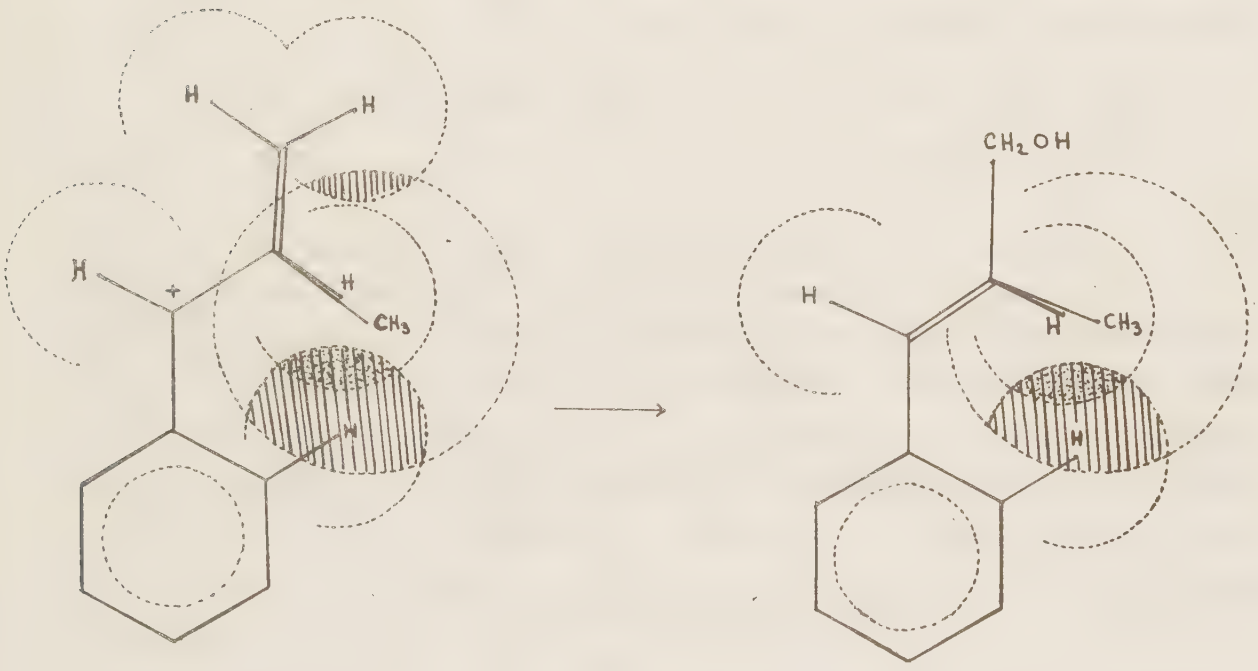


dont la formation est déterminante pour la vitesse de la réaction. Cette hypothèse est étayée par le fait que des substituants méthyles en α ou β qui empêchent stériquement l'acquisition de la coplanarité du système allylique et du substituant insaturé, comme le montrent les projections à l'échelle, produisent alors des accélérations de vitesse bien plus faibles que normalement et même peuvent retarder l'isomérisation; le produit de transposition montre alors un maximum à l'habituelle longueur d'onde, mais d'intensité réduite[21b].

Il était donc intéressant de préparer des alcools secondaires et des diols acétyléniques porteurs du groupemnt méthyl-dichlorovinylique puis d'en étudier le comportement en milieu acide. La transposition de tels diols acétyléniques polyéniques porteurs de méthyles en positions dites isopréniques pouvait permettre après hydrogénation partielle de la triple liaison d'accé-

der à des produits naturels de la série des caroténoïdes tels que la crocétine et la bixine.





Projections à l'échelle. Diagrammes de Van der Waals : carbocations dans la transposition allylique du méthyl-2 phényl-1 propène-2 ol-1 et du phényl-1 propène-2 ol-1 et produits de transposition.

Les distances atomiques, les angles de liaison et les rayons de Van der Waals sont tirés de "The nature of the Chemical Bond" de L. Pauling[22].

Nous diviserons notre travail en trois parties :

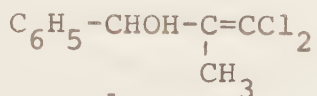
A - Alcools aromatiques

B - Diols acétyléniques

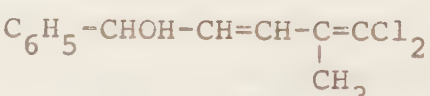
C - Alcool aromatique acétylénique. Synthèse d'α-pyrones

- A -

Par condensation du bromure de phénylmagnésium sur le dichloro-3,3 méthyl-2 propénal et sur le dichloro-5,5 méthyl-4 pentadiène-2,4 al (cf. chapitre I) nous avons préparé avec d'excellents rendements l'alcool 1 et son vinylogue 2 :

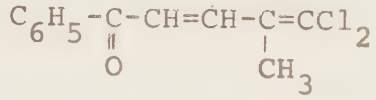


1



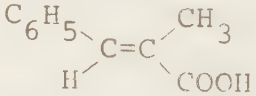
2

Le premier a été caractérisé par son analyse, ses spectres I.R. et de RMN et son phényluréthane. Le deuxième se résinifiant par chauffage n'a pu être purifié. Il a été identifié par ses spectres U.V. et I.R. et comme la purification de son α-naphtyluréthane s'avérait délicate il a été authentifié par son produit d'oxydation sulfochromique la cétone 3 que nous préparerons par une autre méthode à la fin de ce chapitre.

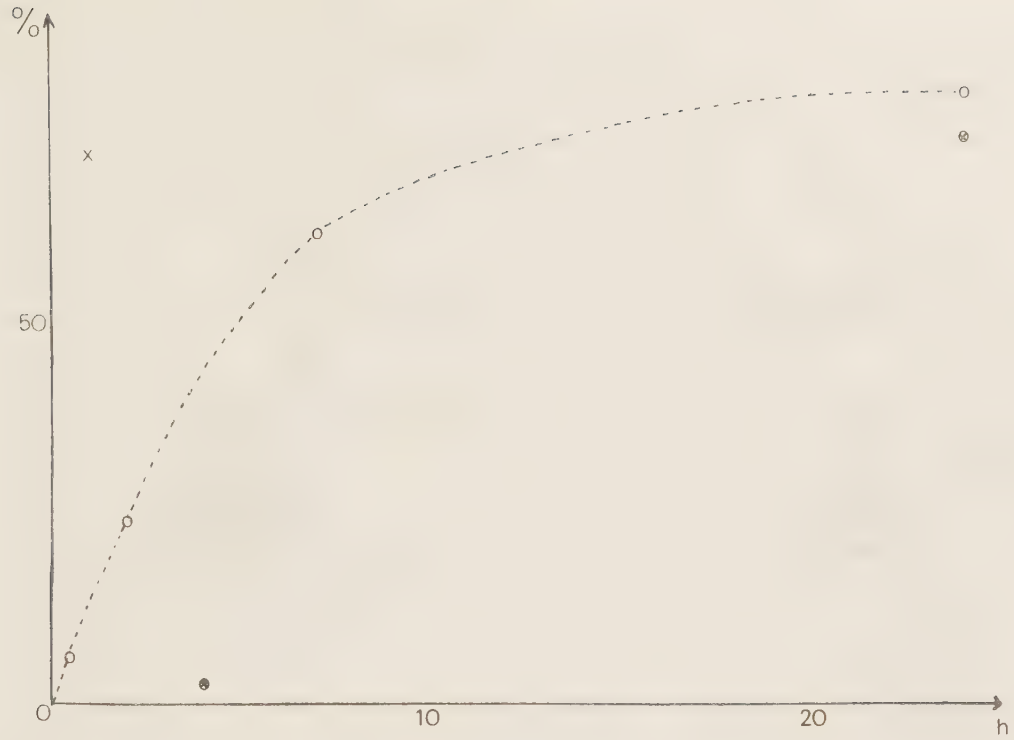


3

Par transposition allylique en milieu acétique-chlorhydrique nous obtenons à partir du dichloro-3,3 méthyl-2 phényl-1 propène-1 ol-1 1 au bout de 1/2h, 2h, 7h, 24h de reflux respectivement 6%, 24%, 62%, 81% d'acide α-méthylcinnamique-trans 4 identique à un échantillon authentique préparé par la méthode de Perkin[23] et dont le spectre U.V.[24] et le spectre de RMN[25] sont en bon accord avec ceux de la littérature.



4



Taux de conversion

x du dichloro-3,3 phényl-1 propène-2 ol-1 en acide cinnamique (2)

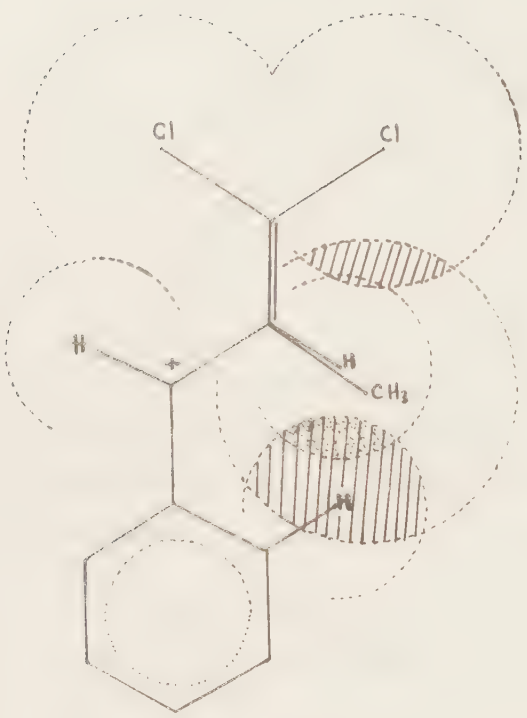
● du trichloro-2,3,3 phényl-1 propène-2 ol-1 en acide α chloro-cinnamique (3)

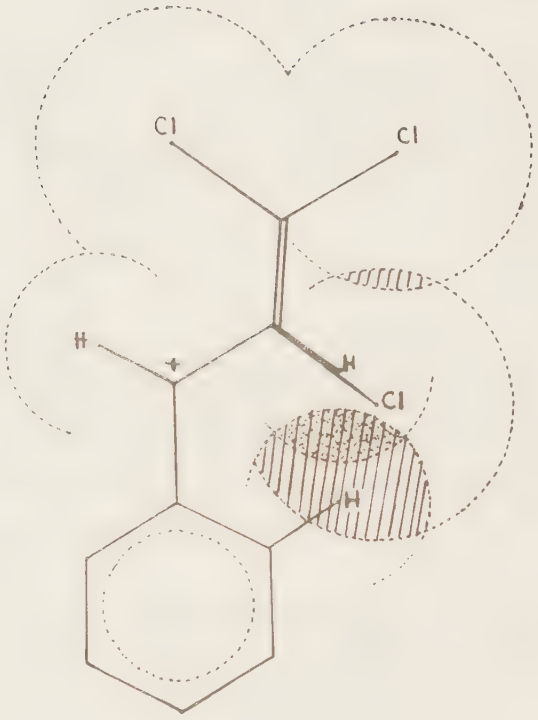
o du dichloro-3,3 méthyl-2 phényl-1 propène-2 ol-1 en acide α méthylcinnamique trans

en fonction du temps de reflux dans le mélange acétique-chlorhydrique.

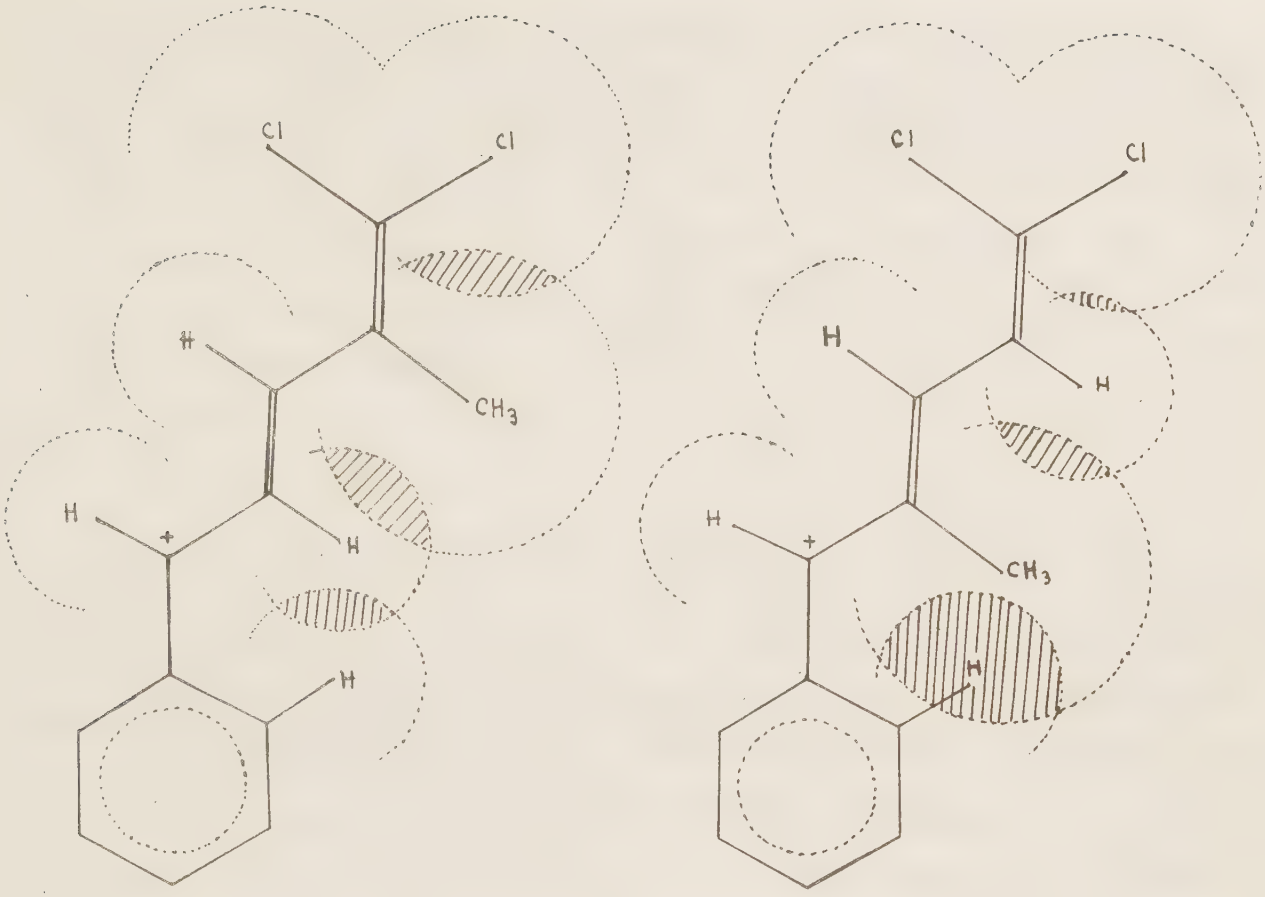
On remarque le taux de conversion très faible (2,5%) du trichloro-2,3,3 phényl-1 propène-2 ol-1 au bout de 4h, qui s'élève à 75% en 24h (3).

Les ralentissements observés dans les vitesses de réaction concernant les composés porteurs d'un groupement méthyle ou d'un atome de Cl en β, s'expliquent en considérant les diagrammes de Van der Waals (22) ci-dessous, qui montrent que ces groupements empêchent l'acquisition de la coplanarité comme dans les expériences relatées par Braude (21b).



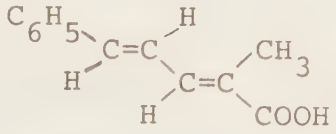


Avec le dichloro-5,5 méthyl-4 phényl-1 pentadiène-2,4 ol-1 -trans 2 (bande forte CH=CH trans à 960 cm^{-1}) la transposition allylique par reflux en milieu acétique-chlorhydrique est terminée en 1/2 heure, mais le rendement n'est que de 42% et ce résultat est tout à fait comparable au cas de l'homologue sans méthyle, tandis que Zakharkin et Sorokina[5] n'ont obtenu que 19% d'acide méthyl-4 phényl-5 pentadiène-2,4 oïque par reflux durant 1lh du dichloro-5,5 méthyl-2 phényl-1 pentadiène-2,4 ol-1 dans le mélange acétique-chlorhydrique. Les diagrammes de Van der Waals[22] montrent en effet que le méthyle porté par le carbone en β de la fonction alcool comme dans le cas examiné plus haut ralentit la vitesse de réaction et réduit le taux de conversion en acide, alors que le méthyle en δ qui n'empêche plus l'acquisition de la coplanarité n'influence plus la vitesse de réaction.



Nous pensons que la médiocrité du rendement en acide α méthylcinnamylidène acétique 5 est due à l'estérification de l'alcool 2 par l'acide acétique du milieu réactionnel qui concurrence la transposition : en effet après séparation de la fraction acide la fraction neutre restante n'est pas constituée par de l'alcool 2 de départ quoique le spectre U.V. montre le même λ_{max} à 252 mμ. La chromatographie sur couche mince prouve qu'il y a disparition totale de l'alcool 2 et que le produit neutre formé est plus élué que lui. Le spectre I.R. ne révèle plus de bande OH, par contre nous distinguons une bande carbonyle forte à 1740 cm^{-1}. Ces données nous permettent de penser qu'il ne peut s'agir que de l'acétate de l'alcool 2.

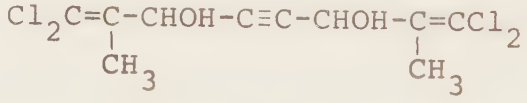
L'acide α-méthylcinnamylidèneacétique résultant de la transposition est l'acide méthyl-2 phényl-5 pentadiène-2,4 oïque-(2E, 4E) 5. Point de fusion[26,27,28], spectres U.V. et I.R.[28] et spectre de RMN[27,28] sont en bon accord avec la littérature.



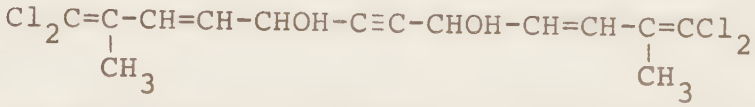
5

- B -

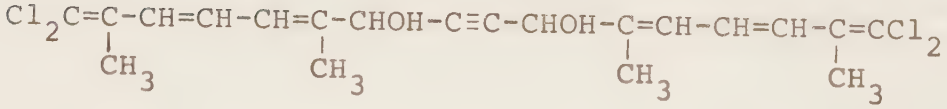
Par condensation du dibromure d'éthynylmagnésium avec le dichloro-3,3 méthyl-2 propénal, le dichloro-5,5 méthyl-4 pentadiène-2,4 al et le dichloro-7,7 diméthyl-2,6 heptatriène-2,4,6 al (cf. chapitre I), nous avons obtenu les diols acétyléniques 6, 7 et 8 avec des rendements de 56%, 50%, 48% respectivement



6

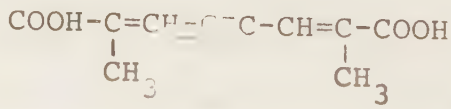


7



8

Le diol 6 s'est transposé par reflux dans le dioxanne sulfurique comme son homologue sans méthyle. Nous avons ainsi préparé avec un rendement de 27% le diacide 9 dont les constantes physiques (F, spectre U.V.) et celles de son diester méthylique concordent avec celles du diacide et du diester qui ont été obtenus[29,30] par oxydation chromique du diol issu par réarrangement allylique du produit de condensation de l'acétylène et du méthylacrylaldéhyde, puis estérification.



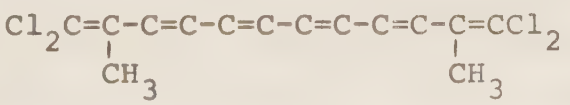
9

Le diol 7 dans les mêmes conditions par reflux dans le dioxanne sulfurique n'a pas donné de fraction acide et la fraction neutre est constituée par une gomme absorbant la lumière U.V. à 267, 277, 352,370,390 mμ. Nous avons essayé un autre milieu acide : le mélange d'acide acétique, d'acide chlorhydrique et d'eau. Au bout d'une 1/2h de reflux on obtient un produit jaune non acide. Grâce à l'analyse et au spectre de masse nous avons pu déterminer sa formule brute : $C_{14}H_{12}Cl_6$. Ce carbure chloré a un spectre U.V. qui prouve qu'il est fortement conjugué :

$\lambda_{max}^{CHCl_3}$:	284	295	348	365	386	409 mμ
ε :	4670	5400	31440	68750	110000	102000

En I.R. il présente des bandes caractéristiques attribuables à 1573 cm^{-1} aux doubles liaisons conjuguées, à 965 et 960 cm^{-1} aux doubles liaisons trans, à 768 et à 1535 cm^{-1} à la liaison C-Cl et à son harmonique.

Etant donnée la structure du produit de départ 7, le spectre d'absorption U.V. et visible et la formule brute de ce carbure chloré nous pensons qu'il comporte 6 doubles liaisons conjuguées et qu'il a vraisemblablement le squelette suivant :



A l'aide des données de la littérature nous allons essayer de calculer les longueurs d'onde des maximums d'absorption de la lumière U.V. d'un tel composé :

Nayler et Whiting[31] ont donné le spectre U.V. du polyène tout trans $CH_3-(CH=CH)_6-CH_3$ en solution dans le chloroforme :

λ_{max} :	327	344	360	382 mμ
ε :	48000	91200	145000	145000

Ces coefficients d'extinction moléculaire sont approximatifs car nous les avons calculés d'après une courbe à faible échelle.

Grâce aux travaux de Blout et Fields[32] et à ceux de Bouchaudon[33] nous pouvons déduire que les groupements

ont des effets bathochromes très approximativement équivalents pour des aldéhydes polyéniques de haut poids moléculaire :

$CH_3-(CH=CH)_n-CHO$ [32]			$Cl_2C=CH-(CH=CH)_{n'}-CHO$ [33]		
n	λ_{max}^{EtOH}	ε	n'	λ_{max}^{EtOH}	ε
3	315	37.000	2	316	32.000
4	351	22.000	3	351	56.100
5	377	51.000	4	381	66.500

Si nous extrapolons ce résultat il faut, pour calculer les λ_{max} d'absorption du polyène chloré $C_{14}H_{12}Cl_6$ dont nous avons dessiné le squelette, ajouter simplement aux valeurs trouvées pour le polyène $CH_3-(CH=CH)_6-CH_3$ cité plus haut les incréments dus aux méthyles en α des groupements dichlorés et aux 2 autres atomes de Cl qui doivent se trouver sur la chaine polyénique.

Si nous faisons la moyenne des incréments dus à la présence d'un méthyle en α du groupement dichloré dans les différents composés que nous avons étudiés au chapitre I nous trouvons 4,5mμ Cette valeur est en bon accord avec celle de 5 mμ donnée dans le tableau consacré aux règles d'absorption des diènes conjugués, publié par Scott [34] et issu des règles de Woodward. L'incrément d'un atome de Cl étant également de 5 mμ nous devrons ajouter un incrément de 2 x (5+5) = 20 mμ pour 2 méthyles et 2 Cl

λ_{max} calculés	λ_{max} trouvés
327 + 20 = 347 mμ	348 mμ
344 + 20 = 364 mμ	365 mμ
360 + 20 = 380 mμ	386 mμ
382 + 20 = 402 mμ	409 mμ

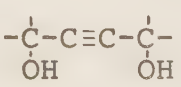
Ces calculs montrent que le squelette de dodecahexaène proposé est raisonnable.

Malheureusement ce carbure chloré étant très peu soluble dans les différents solvants organiques, son spectre de RMN en solution trop diluée ne nous permet guère de progresser dans la connaissance de sa tructure. Nous observons

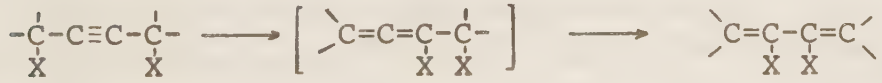
- 2 singulets à 1,48 ppm et à 2,05 ppm : ou les 2 méthyles ne sont pas équivalents parce que la molécule ne présente pas de symétrie à cause des différentes possibilités de structure des 4 doubles liaisons pouvant donner lieu à l'isomérie cis-trans, ou bien nous sommes en présence d'un mélange de stéréoisomères en quantité égale (en tous cas non décelables par chromatographie sur couche mince)

- 1 multiplet de 6,8 à 7,1 ppm correspondant aux 6H vinyliques. La faiblesse de l'intensité des signaux ne permet pas de distinguer les couplages.

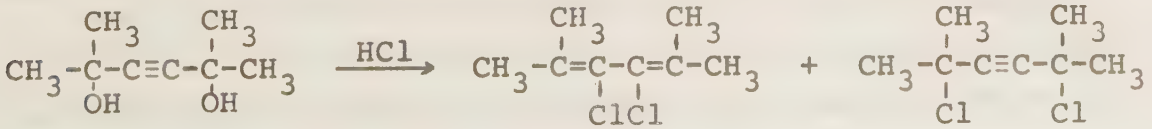
Pour essayer de situer les 2 atomes de Cl sur la chaine polyénique nous ne pouvons faire que des suppositions en extrapolant le comportement en milieu chlorhydrique d'autres molécules porteuses du groupement



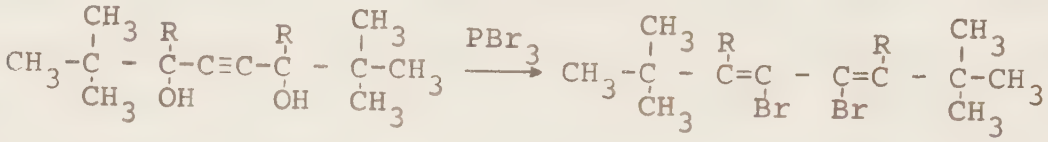
Quand ils sont porteurs d'un atome d'halogène ou d'un groupement électronégatif en positions α et α', les acétyléniques peuvent se convertir en diènes conjugués par double transposition allylique[35] :



De nombreux exemples illustrent cette double transposition allylique favorisée par l'effet inducteur donneur des groupements méthyle : à partir du diméthyl-2,5 hexyne-3 diol-2,5 Zakharova et ses collaborateurs[36] ont obtenu par traitement durant 4h avec de l'acide chlorhydrique concentré 54% de produit transposé : le dichloro-3,4 diméthyl-2,5 hexadiène-2,4 et 30% de produit de substitution : le dichloro-2,5 diméthyl-2,5 hexyne-3 :



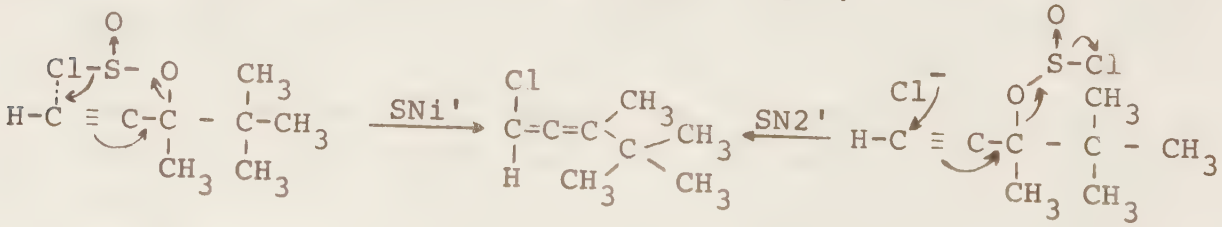
De même sous l'action de PBr_3 Jasiobedzki[37] a transposé le diphényl-3,6 tétraméthyl-2,2,7,7 octyne-4 diol-3,6 et l'hexaméthyl-2,2,3,6,7,7 octyne-4 diol-3,6 respectivement en dibromo-4,5 diphényl-3,6 tétraméthyl-2,2,7,7 octadiène-3,5 et dibromo-4,5 hexaméthyl-2,2,3,6,7,7 octadiène-3,5 :



$R = CH_3$ ou C_6H_5

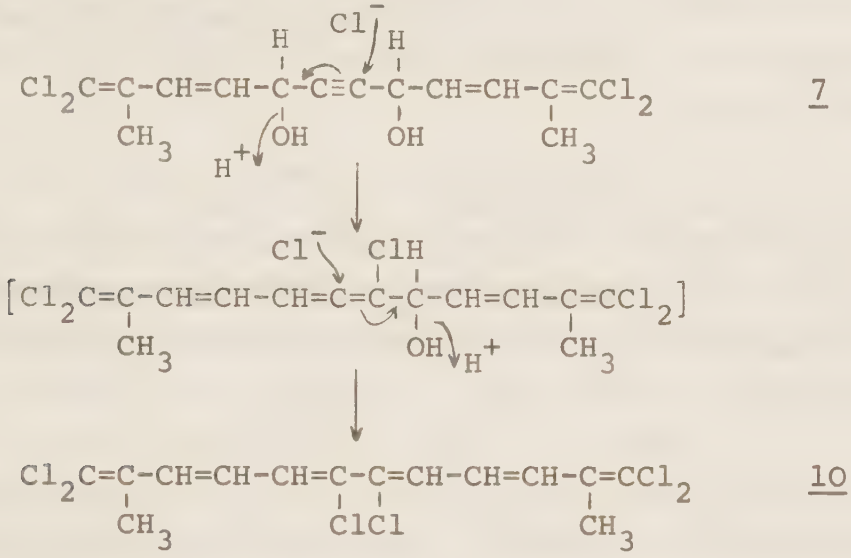
Il se forme vraisemblablement un intermédiaire allénique. Il est isolable dans le cas des transpositions des alcools acétyléniques vrais. En présence d'acide chlorhydrique concentré, de chlorure cuivreux et de chlorure d'ammonium ou bien de chlorure de thionyle dans l'éther-pyridine, il y a substitution de l'hydroxyle par Cl puis transposition du Cl avec formation d'un allène qui au bout d'un temps assez long s'isomérise en diène-1,3 :[35]

Le mécanisme de la formation du chloroallène a été étudié par Evans, Landor et Smith[38] en ce qui concerne le traitement par le chlorure de thionyle dans des conditions variées du triméthyl-3,4,4 pentyne-1 ol-3. Les auteurs concluent que la réaction se fait selon le mécanisme SN2' comme dans le réarrangement allylique, mais dans certaines conditions (reflux dans le dioxanne) le chloroallène est formé selon le mécanisme SNi' :



Le diol 7 vieillit mal. Au bout de quelques jours même au réfrigérateur il se résinifie avec dégagement d'acide chlorhydrique. Il n'est donc pas déraisonnable de penser que ce diol acéty-

lénique par chauffage dans l'acide acétique se dégrade rapidement en dégageant de l'acide chlorhydrique qui provoquera aidé par les effets mésomères donneurs des groupements dichlorovyniliques la double transposition allylique dans les molécules non encore dégradées selon le schéma :



7

10

Nous pensons donc pouvoir attribuer cette formule 10 au carbure chloré issu du diol 7 par reflux dans le mélange acide acétique, acide chlorhydrique, eau avec un rendement de 38%.

Le diol 8 n'a donné lieu à aucune transposition par traitement par le dioxanne contenant un peu d'acide sulfurique pendant 2 jours 1/2 à température ambiante ou 15 minutes à reflux. Nous obtenons une très faible fraction acide constituée par une gomme montrant un faible maximum d'absorption à 313 mμ et une fraction neutre constituée par du dichloro-7,7 diméthyl-2,6 heptatriène-2,4,6 al (Cf. chapitre I) (Rdt = 86%).

Nous pouvons rapprocher ce résultat de ceux obtenus :

- par Jadot et Doyen[18] qui ont observé en portant à reflux dans l'acide formique le pentyne-1 ol-3 ou l'hexyne-1 ol-3 leur décomposition en acétylène et propanal ou butanal respectivement, qui se crotonisent dans le milieu.

- et également par Bergmann[39] qui en essayant de transposer le méthyl-2 butyne-3 ol-2 l'a décomposé en acétylène et acétone. Les conditions ne sont toutefois pas les mêmes : phase vapeur sur alumine et thorine.

Le diol 8 traité par différents milieux acétiques se dégrade très rapidement même à température ambiante. Il ne se forme pas de fraction acide et la fraction neutre est constituée par une gomme brune présentant de faibles maximums à 328, 346 et 366mμ. Les échecs de ces transpositions d'alcools acétyléniques polyéniques dichlorovinyliques en acides polyène-yneoïques sont à rapprocher de celui concernant l'alcool aromatique polyènique dichlorovinylique :

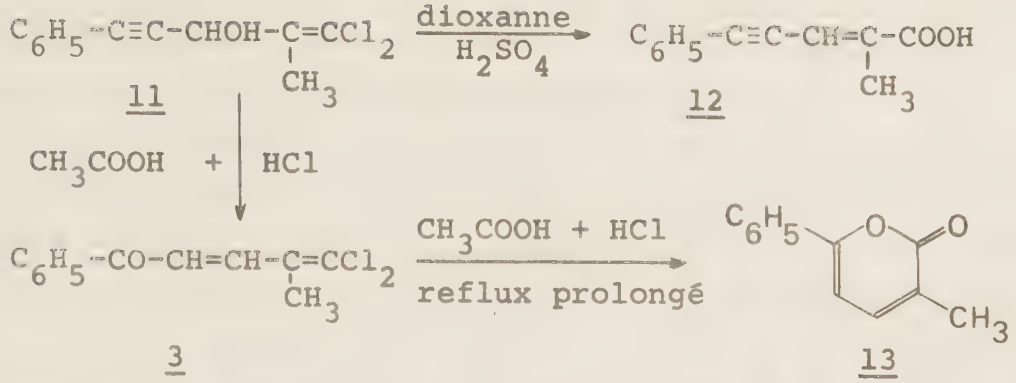
$$C_6H_5\text{-}CHOH\text{-}(CH{=}CH)_n\text{-}CH{=}CCl_2 \text{ avec } n = 2 \quad (8)$$

Nous n'avons donc pas pu réaliser les synthèses que nous pouvions espérer effectuer dans la série des caroténoïdes à partir du diol 8 porteur de méthyles en positions dites isopréniques.

- C -

Nous avons préparé le dichloro-1,1 méthyl-2 phényl-5 pentène-1 yne-4 ol-3 11 par condensation du bromure de phényléthynylmagnésium avec la méthyl β,β-dichloracroléine (Cf. chapitre I). Par transposition allylique obtenue par reflux dans le dioxanne sulfurique il se transforme en acide méthyl-2 phényl-5 pentène-2 yne-4 oïque-(E) 12. Les spectres I.R. et de RMN sont en bon accord avec ceux de l'acide trans préparé par Wiley et Staples[40] par deshydratation et saponification du β-hydroxyester issu par réaction de Réformatski de la condensation de l'aldéhyde phénylpropargylique et de l'α-bromopropionate d'éthyle.

En milieu acétique chlorhydrique par mise en jeu de la triple liaison, comme son homologue sans méthyle, il s'isomérise en dichloro-5,5 méthyl-4 phényl-1 pentadiène-2,4 one 3 qui se cyclise par reflux plus prolongé en méthyl-3 phényl-6 pyrone-2 13

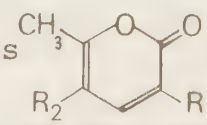
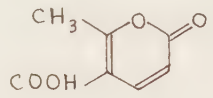


"outes ces réactions ont lieu avec des rendements du même ordre de grandeur que ceux des préparations des composés homologues sans méthyle[9,11].

L'alcool 11 a été caractérisé par son analyse et son spectre I.R. La cétone 3 et l'α-pyrone 13 ont été caractérisées par leurs analyses, leurs spectres U.V., I.R. et de RMN.

Depuis que nous avons préparé la pyrone 13[41] elle a été obtenue également par Dmitrieva, Moiseeva, Shumakova, Shusherina et Levina[42] par réduction par la poudre de zinc dans l'acide acétique du produit de chlorométhylation de la phénylcoumaline, puis par Montillier et Dreux[43] qui condensent la dichloro-3,3 méthyl-2 acroléine avec l'acétophénone en présence d'acide acétique et d'acide chlorhydrique et réalisent la cyclisation in situ en portant à reflux.

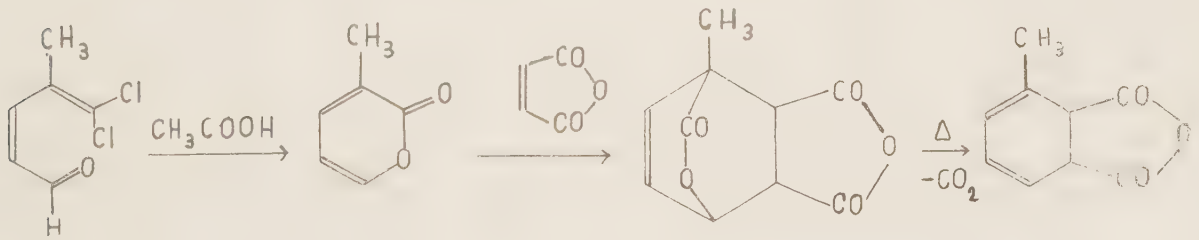
Alors que le passage de $\geq CH=CCl_2$ à $-CH_2-COOH$ étudié par Freidlina et ses collaborateurs sur des composés tels que le dichloro-1,1 phényl-3 propène-1 nécessite des conditions très dures comme l'acide sulfurique concentré ou l'acide perchlorique à 70% à chaud[19]. Nous venons de voir un nouvel exemple où le passage de $-C(R)=CCl_2$ à $=C(R)-COOH$ est facile quand dans les cétones 14 $R_1-CO-C(R_2)=CH-C(R)=CCl_2$ le groupement R_1 est aromatique. L'influence du groupement R = méthyle n'est pas appréciable. Par contre si $R_1 = CH_3$ nous pouvons constater que les pyrones ne se forment efficacement que s'il y a en R_2 des groupements attracteurs d'électrons qui sans doute facilitent beaucoup l'hydrolyse du groupement dichlorovinylique :

R_2	R	Rdt en α-pyrones 	Références
H	H	96%	44
$CO-CH_3$	H	98%	44
$COO-C_2H_5$	H	⟶ 	45
C_6H_5	H	60%	46
α-naphtyl	H	15 à 20%	46
CH_3	H	0	45
H	CH_3	0	

En effet nous n'avons pas obtenu de pyrone par reflux dans l'acide acétique ou dans le mélange d'acide acétique, d'acide chlorhydrique et d'eau, de la dichloro-6,6 méthyl-5 hexadiène-3,5 one-2 14 ($R = R_1 = CH_3$, $R_2 = H$) que nous avons préparée avec un rendement de 66% par crotonisation en milieu basique[7] de la méthyl β,β-dichloracroléine (Cf. chapitre I) avec l'acétone, puis caractérisée par son analyse, ses spectres U.V. et I.R., sa semi-carbazone et sa dinitro-2,4 phénylhydrazone et leurs spectres U.V. Il y a eu apparition en I.R. de faibles bandes à 1740, 1720, 1245 cm^{-1} et 1110 cm^{-1} qui seraient attribuables à l'α-pyrone attendue, mais qui n'augmentent pas par prolongation du reflux dans le mélange acétique et le spectre restant prépondérant est celui de la cétone 14 ($R = R_1 = CH_3$, $R_2 = H$). En U.V. nous observons une diminution de la densité optique devenant 30% de celle du produit de départ pour λ_{max} = 287 mμ. Par chromatographie sur couche mince de silice nous voyons une tache intense (cétone 14 $R = R_1 = CH_3$, $R = H$) et 2 taches très faibles. Comme nous avons observé dans cette manipulation un dégagement d'acide chlorhydrique et un fort noircisse-

ment, nous pensons donc qu'il y a eu principalement dégradation de la cétone 14 ($R = R_1 = CH_3$, $R = H$). Nous n'avons pas réussi à préparer d'adduct avec l'anhydride maléique.

Nous savons que dans le cas des aldéhydes 14, $R_1 = H$ avec $R_2 = H$[47], phényle ou même alkyle (pentyle ou cyclohexyle)[46] il est possible d'obtenir des pyrones-2 mais avec des rendements médiocres : Zakharkin et Sorokina[47] ont obtenu la coumaline ou pyrone-2 avec 38% de rendement à partir du dichloro-5,5 pentadiène-2,4 al. Il était raisonnable alors de penser que à partir de l'aldéhyde 14 ($R_2 = H$, $R = CH_3$) c'est-à-dire le dichloro-5,5 méthyl-4 pentadiène-2,4 al préparé au chapitre I nous pouvions obtenir après reflux dans l'acide acétique la méthyl-3 pyrone-2 ou méthyl-3 coumaline 15. Nous n'avons pas pu l'isoler à l'état pur, car il y a polymérisation par distillation et un essai d'élimination de l'aldéhyde 14 ($R_2 = H$, $R = CH_3$) sous forme de combinaison bisulfitique n'a pas été couronné de succès, mais nous avons pu l'identifier par son spectre I.R. : bande carbonyle à 1710 cm^{-1} et par son adduct 16 avec l'anhydride maléique (Rdt = 15% à partir de l'aldéhyde 14 ($R_2 = H$, $R = CH_3$) mis en jeu). Comme Diels et Alder[48] l'ont observé pour l'adduct de la coumaline avec l'anhydride maléique, 16 se décarboxyle par chauffage en donnant le composé 17 de point de fusion plus élevé.



14 — 15 — 16 — 17

$R_1 = R_2 = H$

$R = CH_3$

Dans le tableau I nous avons réuni les données spectrales concernant les coumalines et les phényl-6 coumalines substituées par un groupement méthyle et dans le tableau II celles concernant les acides étudiés avec ou sans méthyle latéral.

TABLEAU I

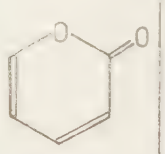
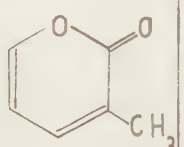
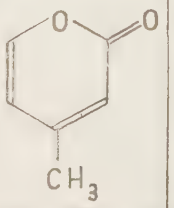
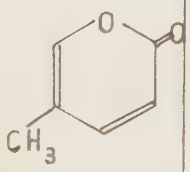
	U.V.				I.R.				RMN			
	Solvant	λ_{max} en mμ	ε	Réf.	Solvant	νc = o	νc = c	Réf.	Solvant	δ en ppm	J en Hz	Réf.
 Coumaline	EtOH	216 289	2290 4680	49	O	1745 1725	1650 1635 1550	50	Acétone	H_3+H_5 (m) : 5 à 6,2 H_4+H_6 (m) : 7,35 à 7,85		50
					$CHCl_3$	1739 1721	1625 1545	51	$CDCl_3$	H_3 : 6,38 H_4 : 7,56 H_5 : 6,43 H_6 : 7,77	H_3H_4=9,3 H_3H_5=1,5 H_3H_6=1,25 H_4H_5=6,3 H_5H_6=5 H_4H_6=2,4	52
 15	EtOH	286			O	1710	1635					
									$CDCl_3$	H_3 : 6,10 H_5 : 6,03 H_6 : 7,29	H_3H_5=1,6 H_3H_6=1,15 H_5H_6=5,2	52
	EtOH	298	5000	51	$CHCl_3$	1750 1719	1648 1544	54				
	H_2O	297	5370	53								

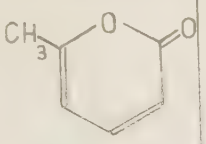
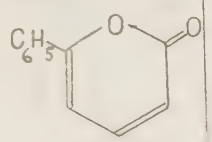
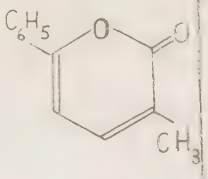
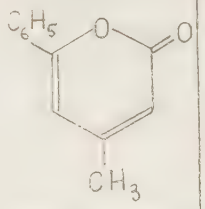
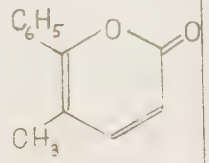
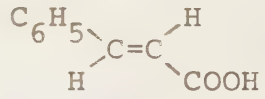
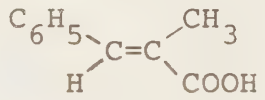
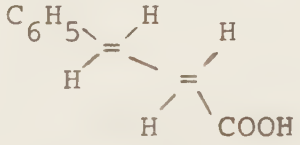
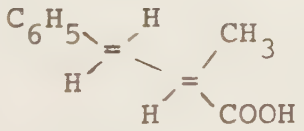
TABLEAU I	U.V.				I.R.					RMN		
(suite)	Solvant	λ_{max} en mμ	ε	Réf.	Solvant	νC = O	νC = C	Réf.	Solvant	δ en ppm	J en Hz	Réf.
	EtOH	297	5700	55	O	1730	1640	55	CCl_4	H_3 : 5,95 (d) H_4 : 7,17 (dd) H_5 : 5,92 (d) CH_3 : 2,20 (d)	H_3H_4 = 10 H_4H_5 = 6 H_5CH_3 = 1	55
	EtOH	332	14700	8,9, 11	KBr	1720 1705	1625 1535					
	EtOH	245 335	3715 14130	53	?	1735		56				
 13	EtOH	234 332	11400 19500		KBr	1710	1630 1560		$CDCl_3$	H_4 : 7,15 (dq) H_5 : 6,52 (d) CH_3 : 2,08 (d) C_6H_5 : 7,4 (m) 7,7 (m)	H_4H_5 = 7 H_4CH_3 = 1	
					?	1729 1707	1633 1559	42				
	EtOH	240 332	14900 23250	57	KBr	1690		57				
	MeOH	328	13500	58								
	EtOH	236 332	3150 16100	59	KBr	1694		59				
					?	1718 1738		56				

TABLEAU II

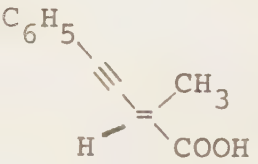
	U.V.				I.R.			RMN			
	Solv.	λ_{max} en mμ	ε	Réf.	Solv.	ν en cm^{-1}	Réf.	Solv.	∂ en ppm	J_{H} en Hz	Réf
	EtOH	273	21000	60	KBr	1680(F) C=O 1630(F) C=Cconj. 975(F) CH=CH trans		$CDCl_3$	6,46(d) 7,83(d) 7,5 (m) 13,21(s)	$(H_2H_3=16)$ H_2 H_3 C_6H_5 OH	61
 4	EtOH	267	16700		KBr	1650(F) C=O 1610(F) C=Cconj.		$CDCl_3$	2,06(d) 7,4 (s)	$(H,CH_3=1,5)$ CH_3 C_6H_5	
	EtOH	268	17700	24					7,85(q)	H_3	
								$CDCl_3$	7,80	H vinylique	25
	EtOH	303	32000	7							
 5	EtOH	227 233 240 310	11000 11500 8600 40800		KBr	1670(F) C=O 1622(m) C=Cconj. 1613(m) " 1602(m) " 1592(m) "		$CDCl_3$	2,07(d) 6,9-7,3(m) 7,3-7,6(m) 10,95(s)	$(CH_3,H_3=1)$ CH_3 $H_3H_4H_5$ C_6H_5 OH	
	MeOH	227 234 241	9000 9700 7000	28	Nujol	970(m) CH=CHtrans 1660	28	$CDCl_3$	2,01 6,8-6,95	CH_3 $H_3H_4H_5$	27
		310	36800			1610 1590 980		$CDCl_3$	2,07(d) 6,9-7,4(m)	$(CH_3,H_3=1,5)CH_3$ $H_3H_4H_5$ et C_6H_5	28

(suite)

		U.V.				I.R.			RMN				
		Solv.	λ_{max} en mμ	ε	Réf.	Solv.	ν en cm^{-1}	Réf.	Solv.	∂ en ppm	H (J en Hz)	Réf
$R'OCO-C=CH-C\equiv C-CH=C-COOR'$ (R, R)	R = H R'= CH_3	EtOH	214 292 307	11500 27550 25120	62							
	R = CH_3 R'= H 9	EtOH EtOH	304 320 305	26000 22700 26000	30	KBr	1675(F)C = O 1600(F)C = C		$CDCl_3$	2,1(s) 6,85(s)	CH_3 H vinylique	
	R = CH_3 R'= CH_3	EtOH EtOH $CDCl_3$	305 323 305 322	29600 24900 30000 26000	30	KBr	1710(F)C = O 1610(m)C = C		$CDCl_3$ $CDCl_3$	2,11(d) 3,78(s) 6,82(q) 2,12(d) 3,74(s)	(CH_3,H_3=0,9) CH_3 OCH_3 H vinylique (CH_3,H_3= 0,93) CH_3 OCH_3	63
$C_6H_5-C\equiv C-\underset{H}{\overset{}{C}}=\underset{COOH}{\overset{H}{C}}$		EtOH EtOH EtOH	220 225 237 296 295 287 303	11250 11000 8100 24300 23500 27600 23200	64 10 65 ⊗	KBr C_2Cl_4 CS_2	2190(F)C ≡ C 2193 1684 1613 960 CH=CH trans	64 65 65	$CDCl_3$	6,19(d) 6,99(d) 7,28	(H_2,H_3=16) H_2 H_3 C_6H_5	40

⊗ Les résultats de ces auteurs ne sont pas en accord avec ceux de la littérature[64,10]. Ils précisent pourtant qu'il s'agit de l'acide-trans (même point de fusion que[10]). Ils ont étudié d'autre part l'acide-cis de point de fusion beaucoup plus bas et de λ_{max}^{EtOH} = 288 mμ, ε = 15300

TABLEAU II (suite)

	U.V.				I.R.				RMN			
	Solv.	λ_{max} en mμ	ε	Réf.	Solv.	ν en cm^{-1}	Réf.	Solv.	∂ en ppm	(J en Hz) H	Réf.
 12	EtOH	294	33000		KBr	2190(m) C≡C		$CDCl_3$	2,15(d)	(CH_3,H_3=1,1) CH_3	
		307	28900			1670(F) C=O			6,99(q)	(CH_3,H_3=1,1) H_3	
						1610(F) C=C conj.			7,2-7,6(m)	C_6H_5	
	EtOH	288	22600	65		1590(m) C=C conj.			11,96(s)	OH	
				(xx)		757(F) C_6H_5					
						685(F) C_6H_5		$CDCl_3$	2,12	CH_3	40
	MeOH	292	24300	40					6,87	H_3	
		307	21600		KBr	2222	65		7,27	C_6H_5	
						1686					
						1613					
						755					
						685					
					KBr	1661 C=O	40				
						1613 C=C					
						759					
						685					

(xx) Les auteurs précisent qu'il s'agit de l'acide trans, mais le point de fusion 128-130° est en desaccord avec le nôtre et celui trouvé par Wiley et Staples[40] : 137-138°, ce qui peut expliquer les divergences entre les spectres U.V. Ils ont séparé par chromatographie l'acide-cis : F = 110-116°, λ_{max}^{EtOH} = 296 mμ, ε = 14800, dont le λ_{max} nous étonne.

Dans le chapitre IV nous aurons l'occasion de préparer des cétones dichlorovinyliques $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C(R)=CCl_2$ avec R = H ou CH_3.

C'est pourquoi pour étudier l'influence du groupement méthyle nous rassemblerons dans un tableau à la fin de ce chapitre-là les spectres d'absorption U.V. de cétones dichlorovinyliques et nous y ajouterons ceux de leurs "vinylogues" que nous venons de préparer.

En conclusion nous pouvons dire :

- d'une part que l'introduction d'un groupement méthyle, quand il empêche l'acquisition de la coplanarité du carbocation de l'état de transition, retarde la transposition allylique des alcools aromatiques dichlorovinyliques.

- d'autre part que l'introduction d'une unité vinylique supplémentaire entre la fonction alcool et le groupement dichlorovinylique diminue les possibilités de transposition.

- enfin en ce qui concerne les composés carbonylés γ-méthyl dichlorovinyliques, l'influence défavorable d'un groupement méthyle sur la formation d'un héterocycle pyronique ne devient sensible que lorsqu'il n'y a plus de groupement aromatique en α' du carbonyle.

CHAPITRE II - Partie Expérimentale

- A -

Dichloro-3,3 méthyl-2 phényl-1 propène-2 ol-1 : 1

$$C_6H_5\text{-}CHOH\text{-}C(CH_3)=CCl_2$$

On prépare 200 cm^3 d'une solution étherée de bromure de phénylmagnésium à partir de 13,4 g(0,55 at-g) de Mg et de 94 g (0,6 mole) de bromobenzène et, en agitant et en refroidissant dans un bain d'eau glacée, on ajoute en 1 h, 46 g(0,33 mole) de dichloro-3,3 méthyl-2 propènal (cf. chapitre I) en solution dans 100 cm^3 d'éther anhydre. Après hydrolyse avec une solution saturée de chlorure d'ammonium, extraction à l'éther, lavage à l'eau, séchage sur carbonate de potassium anhydre et évaporation de l'éther, on distille sous pression réduite. La fraction de tête est constituée par quelques cristaux de biphényle (F = 70°). On obtient 50 g de liquide incolore, Eb_{16mm} = 158°, $n_D^{21°5}$ = 1,5658. Rdt = 70%

Analyse : $C_{10}H_{10}OCl_2$ = 217,10

Calc. %	C	55,33	H	4,64	Cl	32,66
Tr.		55,76		4,67		32,54

Spectre I.R. : bandes à 3350 cm^{-1}(F large) : OH, 1615 cm^{-1}(F): double liaison, 755, 745, 755 cm^{-1}(F) : phényle monosubstitué et C-Cl.

Spectre de RMN ($CDCl_3$) :

1,62 ppm	singulet 3H	CH_3
3,23 ppm	singulet large 1H	OH
5,85 ppm	singulet 1H	CHOH
7,25 ppm	multiplet 5H	C_6H_5

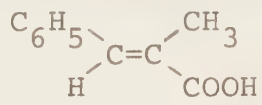
Phényluréthane :

F (ligroïne 100-120°) = 132-133°

Analyse : $C_{17}H_{15}O_2NCl_2$ = 336,21

Calc. %	C	60,73	H	4,50	N	4,16	Cl	21,09
Tr.		60,64		4,52		4,25		21,24

Acide α-méthylcinnamique-trans : 4



$C_{10}H_{10}O_2$ = 162,18

On porte à reflux le dichloro-3,3 méthyl-2 phényl-1 propène-2 ol-1 dans le mélange acétique-chlorhydrique. On jette dans l'eau et extrait à l'éther, puis extrait la phase étherée par une solution saturée de bicarbonate de sodium. Par acidification par HCl l'acide attendu précipite. On l'essore et on recristallise dans l'éther de pétrole.

F(éther de pétrole) = 80-81° non abaissé par mélange avec un échantillon authentique préparé par la méthode de Perkin[23]

C_6H_5-CHOH-C(CH$_3$)=CCl_2 1	Mélange Acides acétique, chlorhydrique conc. eau: 100/40/15 en volumes	Durée du reflux	Poids de 4 obtenu	Rdt
1 g (0,0046 mole)	10 cm^3	1/2 h	0,045 g	6%
"	"	2 h	0,180 g	24%
"	"	7 h	0,460 g	62%
"	"	24 h	0,608 g	81%

Spectre U.V. (éthanol) :

λ_{max} = 267 mμ ε = 16700

Spectre I.R. : bandes à 2500-3000 cm^{-1}(F) OH, 1650(F) C = O, 1610(F) double liaison, 796(F) et 688(F) : phényle.

Spectre de RMN ($CDCl_3$) :

2,06 ppm doublet 3H CH_3 J_{H,CH_3} = 1,5 Hz

7,4 ppm singulet 5H C_6H_5

7,85 ppm quadruplet 1H H vinylique

Aucun signal vers 6,7 ppm

La littérature indique :

(24) λ^{EtOH}_{max} = 268 mμ ε = 17700

(25) RMN($CDCl_3$) : H vinylique de l'acide trans 7,80 ppm

H vinylique de l'acide cis 6,73 ppm

Dichloro-5,5 méthyl-4 phényl-1 pentadiène-2,4 ol-1 : 2

C_6H_5-CHOH-CH=CH-C(CH_3)=CCl_2

Dans 60 cm^3 environ d'une solution étherée de bromure de phénylmagnésium préparée à partir de 3,90 g(0,16 at-g) de Mg et de 25,1 (17 cm^3, 0,16 mole) de bromobenzène on ajoute goutte à goutte en agitant et en refroidissant dans un bain d'eau glacée 17,2 g (0,104 mole) de dichloro-5,5 méthyl-4 pentadiène-2,4 al (cf. chapitre I) en solution dans 30 cm^3 d'éther anhydre. On maintient l'agitation 1 h après la fin de l'addition, puis on laisse reposer une nuit à température ambiante. On hydrolyse par une solution saturée de chlorure d'ammonium en refroidissant par un bain d'eau glacée. On extrait à l'éther, lave à l'eau puis sèche sur sulfate de magnésium anhydre. On obtient après évaporation de l'éther 23,8 g d'une huile ambrée qui se résinifie par chauffage. Rdt = 94%.

Spectre U.V. (éthanol) :

λ_{max} = 252 mμ ε = 21160

Spectre I.R. : bandes à 3360 cm^{-1} (F large) OH, 1600(f) et 1577(F) doubles liaisons, 960(F) -CH=CH- trans, 760(m), 736(m), 697 cm^{-1}(F) : phényle et C-Cl

Chromatographie sur couche mince de silice : élution par le mélange benzène-acétate d'éthyle 40% : Rf = 0,59

Il n'a pas été possible d'obtenir de dérivé cristallisé (dinitro-3,5 benzoate, phényluréthane, α naphtyuréthane).

Dichloro-5,5 méthyl-4 phényl-1 pentadiène-2,4 one-1 : 3

C_6H_5-CO-CH=CH-C(CH_3)=CCl_2

On ajoute goutte à goutte en agitant 1 cm^3 de mélange sulfochromique[66] à 1,150 g de dichloro-5,5 méthyl-4 phényl-1 pentadiène-2,4 ol-1 2 (0,0047 mole) en solution dans 22 cm^3 d'acétone distillée tout en maintenant le milieu réactionnel dans un bain d'eau glacée. On agite encore 5 mn puis on dilue avec de l'eau glacée. On extrait à l'éther. On lave la phase étherée à l'eau puis on la sèche sur sulfate de magnésium anhydre. Par chromatographie sur couche mince de silice et élution par le mélange

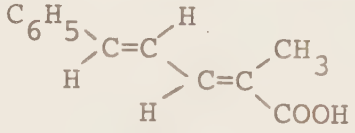
benzène-acétate d'éthyle 40%, on constate la disparition totale de l'alcool 2 et l'apparition d'une tache unique : Rf = 0,67.

Après évaporation des solvants on obtient 1,06 g de cristaux jaune pâle de cétone, Rdt = 93%.

F(éther de pétrole) = 84° non abaissé par mélange avec la cétone 3 authentique préparée par isomérisation du dichloro-1,1 méthyl-2 phényl-5 pentène-1 yne-4 ol-3 11 (cf. même chapitre, paragraphe C).

Spectre I.R. : identique à celui de la cétone 3 authentique.

Acide méthyl-2 phényl-5 pentadiène-2,4 oïque-(2E,4E) : 5



$C_{12}H_{12}O_2$ = 188,22

On porte à reflux 3,72 g(0,0153 mole) de dichloro-5,5 méthyl-4 phényl-1 pentadiène-2,4 ol-1 2 dans 40 cm^3 de mélange acétique-chlorhydrique (cf. ci-dessus, préparation de l'acide α.méthyl cinnamique). La solution brunit. La réaction est suivie par spectrographie U.V. Au bout d'1/2 h la d_o du maximum à 252 mμ est égale à 45% de sa valeur au temps O et un important maximum à 310 mμ et de petites vagues à 233 et 240 mμ apparaissent. Ce spectre reste sans changement au bout de 1h30 ou de 2h de reflux. On jette dans l'eau glacée. On extrait à l'éther. La phase étherée est extraite par une solution de carbonate de sodium à 10%. Par acidification par HCl l'acide α-méthylcinnamylidèneacétique précipite. On essore 1,21 g, Rdt = 42%

F(éthanol) = 159-161°

Spectre U.V. (éthanol) :

λ_{max} = 227, 233, 240, 310 mμ ,ε = 11000, 11500, 8600, 40800 respectivement

Spectre I.R. : bandes à 2900-3040 cm^{-1}(F) OH, 1670(F) C=O, 1622, 1613, 1602, 1592 cm^{-1}(m) doubles liaisons conjuguées, 1283, 1242(F) C-O, 970 cm^{-1}(m) CH=CH trans, 805 cm^{-1}(f), 740(F), 683(m) phényle monosubstitué.

Spectre de RMN : ($CDCl_3$)

2,07 ppm doublet 3H CH_3 J_{CH_3,H_3} = 1 Hz

6,90 à 7,3 ppm multiplet 3H protons vinyliques $H_3H_4H_5$

7,3 à 7,6 ppm multiplet 5H C_6H_5

10,95 ppm singulet 1H O-H acide

La littérature indique :

(27) F(benzène-cyclohexane) = 159°5-161° pour l'acide 2E,4E

176-177° " " 2Z,4E

(28) F(benzène) = 164-165° pour l'acide 2E,4E

174-176° " " 2Z,4E

107-108° " " 2Z,4Z

(28) Spectre U.V.(méthanol) : pour l'acide 2E,4E

λ_{max} = 227, 234, 241, 310 mμ ε = 9000, 9700, 7000, 36800 respectivement

(28) Spectre I.R.(nujol) : bandes à 1660, 1610, 1590, 980 et 810 cm^{-1}

Spectre de RMN ($CDCl_3$) :

(27) 2,01 ppm 3H méthyle

6,80 à 6,95 ppm 3H H_3 H_4 H_5

(28) 2,07 ppm doublet 3H méthyle J_{CH_3,H_3} = 1,5 Hz environ

6,9 à 7,4 ppm multiplet 8H H_3, H_4, H_5 et C_6H_5

Après extraction de l'acide par le carbonate de sodium, la phase étherée est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de magnésium anhydre. Après évaporation de l'éther il reste 1,99 g de produit neutre sous la forme d'une huile épaisse brune que nous supposons être l'acétate de l'alcool 2.

Chromatographie sur couche mince de silice : élution par le mélange benzène-acétate d'éthyle 40% : Rf = 0,74

Spectre U.V. (éthanol) : λ_{max} = 252 mμ

Spectre I.R. : bandes à 1740 cm^{-1}(F) carbonyle de l'acétate, 1230 cm^{-1}(F) C-O, 738 cm^{-1}(F) et 700 cm^{-1}: phényle.

- B -

Diméthyl-2,7 tétrachloro-1,1,8,8 octadiène-1,7 yne-4 diol 3,6 :

6 $Cl_2C=C(CH_3)-CHOH-C\equiv C-CHOH-C(CH_3)=CCl_2$

Le dibromure d'acétylènemagnésium est préparé d'après Mildner et Weedon[30] : on ajoute dans 120 cm^3 d'une solution étherée de bromure d'éthyle magnésium préparée à partir de 9,25 g (0,3[illegible] at-g)

de magnésium et de 41,42 g(0,38 mole) de bromure d'éthyle, 400 cm^3 de benzène anhydre puis on distille l'éther. Quand la température des vapeurs atteint 75-80° on refroidit le milieu en maintenant dans un bain d'eau glacée puis on sature la solution par un bon courant d'acétylène purifié par passage dans un piège à -70° puis par barbotage dans de l'acide sulfurique concentré. Après 2h30 de saturation, on ajoute en 1h 26,17g (0,188 mole) de méthyl β,β-dichloracroléine récemment distillée (cf. chapitre I) dissoute dans 120 cm^3 de benzène anhydre. On agite encore pendant 1h puis on laisse reposer une nuit. En refroidissant par un bain d'eau glacée on hydrolyse avec précautions par une solution saturée de chlorure d'ammonium. On extrait à l'éther. Pour détruire l'émulsion tenace qui se forme, on acidifie par de l'acide chlorhydrique en refroidissant. On lave la phase organique avec une solution saturée de bicarbonate de sodium puis à l'eau saturée de chlorure de sodium, enfin on la sèche sur sulfate de sodium anhydre. Après évaporation des solvants, on obtient 16 g de diol cristallisé, Rdt = 56%

F(benzène) = 148-149°

Analyse : $C_{10}H_{10}O_2Cl_4$ = 304,01

Calc. %	C	39,51	H	3,31	Cl	46,66
Tr.		39,86		3,29		46,65

Spectre I.R. : bandes à 3200 cm^{-1}(F) O-H, 1618 cm^{-1}(F) double liaison, 1124, 1010, 995, 895 cm^{-1}(F)

Spectre de RMN : (deuteroacétone)

1,98 ppm singulet 3H méthyle

5 ppm doublet 1H O-H J_{OH,H_3} = 5 Hz

5,5 ppm doublet 1H H_3

Ces résultats ont été obtenus avec un échantillon pur pour analyse.

Avec un autre échantillon on observe :

4,6 ppm singulet aplati 1H O-H

5,5 ppm singulet 1H H_3

Acide diméthyl-2,7 octadiène-2,6 yne-4 dioïque-1,8 : 9

$COOH-C(CH_3)=CH-C\equiv C-CH=C(CH_3)-COOH$

5,9g (0,0194 mole) de diol 6 sont dissous dans 340 cm^3 de dioxanne (distillé sur pastilles de KOH) contenant 8 cm^3 d'acide sulfurique à 20%. Après 16h de reflux on jette dans l'eau glacée, puis on extrait à l'éther. La phase étherée est extraite plusieurs fois avec une solution saturée de bicarbonate de sodium. La solution bicarbonatée purifiée par le noir animal est acidifiée par HCl. L'acide précipité étant difficile à essorer, on l'extrait par de l'éther et on sèche la solution éthérée sur sulfate de sodium anhydre. Après évaporation de l'éther il reste 1,025g de diacide : Rdt = 27%. Poudre microcristalline incolore.

F(éthanol-eau) = 288-289°

La littérature[25] indique : F(méthanol-eau) = 302° sans indication de méthode de mesure.

Analyse : $C_{10}H_{10}O_4$ = 194,18

Calc.%	C	61,85	H	5,19
Tr.		61,91		5,43

Spectre U.V. : (éthanol)

λ_{max} = 304, 320 mμ ε = 26000, 22700 respectivement

Spectre I.R. : bandes O-H de 2940 à 2780(F) et à 2600(F) et 2500 cm^{-1}(F), 1675 cm^{-1}(F) C=O conjugué, 1600 cm^{-1}(F) doubles liaisons, 1275 cm^{-1}(F)

Spectre de RMN : (deutéroacétone)

2,1 ppm singulet 6H 2 méthyles

6,85ppm singulet 2H protons vinyliques

La littérature[30] indique : spectre U.V. (éthanol) :

λ_{max} = 305 mμ , ε = 26000

Diméthyl-2,7 octadiène-2,6 yne-4 dioate-1,8 de diméthyle :

Cet ester est préparé par méthylation au diazométhane[67] selon Mildner et Weedon[30].

F(méthanol) = 112°

Spectre U.V.(éthanol) :

λ_{max} = 305, 323 mμ , ε = 29600, 24900 respectivement

Spectre I.R. : bandes à 1710 cm^{-1}(F) C=O, 1610 cm^{-1}(m) double liaison, 1270 cm^{-1}(F), 1195 cm^{-1}(F), 1125 cm^{-1}(F) et 741 cm^{-1}(F)

Spectre de RMN :($CDCl_3$)

2,11 ppm doublet 6H J_{CH_3,H_3} = 0,9 Hz 2 méthyles

3,78 ppm singulet 6H 2 méthoxy

6,82 ppm quadruplet 2H J_{CH_3,H_3} = 0,9 Hz 2 H vinyliques

La littérature indique :

(30) F($CHCl_3$-éther de pétrole) = 113-114°

(30) Spectre U.V.(éthanol) : λ_{max} = 305 et 322 mμ

ε = 30000 et 26000

(63) Spectre de RMN($CDCl_3$) : 2,12 ppm(d) J = 0,93 CH_3

3,74 ppm(s) OCH_3

Diméthyl-2,11 tétrachloro-1,1,12,12 dodecatetraène-1,3,9,11 yne-6 diol-5,8 : 7

$$Cl_2C=C(CH_3)-CH=CH-CHOH-C\equiv C-CHOH-CH=CH-C(CH_3)=CCl_2$$

Pour le mode opératoire : cf. ci-dessus, préparation du diol 6. On utilise 6,5g (0,27 at-g) de Mg, 80 cm^3 d'éther anhydre, 29,2g (21 cm^3, 0,27 mole) de bromure d'éthyle, 260 cm^3 de benzène anhydre, de l'acétylène et 20,5g(0,124 mole) de dichloro-5,5 méthyl-4 pentadiène-2,4 al (préparé au chapitre I) en solution dans 80 cm^3 de benzène anydre. Après évaporation des solvants puis recristallisation dans le benzène, on obtient 11g de diol 7: Rdt = 50%. Poudre cristalline incolore, F(benzène) = 153° (décomp.)

Analyse : $C_{14}H_{14}O_2Cl_4$ = 356,08

Calc.%	C	47,22	H	3,96	Cl 39,83
Tr.		47,17		4,09	38,99

Spectre U.V.(éthanol) :

λ_{max} = 251 mμ , $\lambda_{infl.}$ = 261 mμ, ε = 50000, 47200 respectivement

Spectre I.R. : bandes à 3250 cm^{-1}(F) O-H, 1647(f) et 1575 cm^{-1} (m) doubles liaisons conjuguées, 1142 cm^{-1}(m), 1100 cm^{-1}(m), 1015 cm^{-1}(F), 960 cm^{-1}(F) et 912 cm^{-1}(F).

Essais de transposition du diol 7 dans le dioxanne avec ou sans acide :

On porte à reflux 1,6g de diol 7 dans 110 cm^3 de dioxanne (distillé sur pastilles de potasse) contenant 2,2 cm^3 d'acide sulfurique à 20%. La réaction est suivie en lumière U.V. Au bout de 1/4h le diol 7 a disparu (plus de λ_{max} à 251 mμ). On note des

maximums à 267, 277, 352, 371, 390 mμ dont l'intensité ne varie pas pour des temps de reflux de 1/4h, 1/2h, 1h, 2h ou 17h. On jette dans l'eau, extrait à l'éther, et la phase étherée est extraite par une solution saturée de bicarbonate de sodium, puis par de la soude N. Les solutions alcalines ne précipitent pas par addition d'acide chlorhydrique (louche infime). La phase étherée extraite par les bases est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après évaporation des solvants on obtient 1,33g d'un produit très visqueux brun foncé gommeux qu'il n'a pas été possible de purifier et dont le spectre U.V. révèle les mêmes maximums que précédemment. Si l'on diminue la quantité d'acide sulfurique la disparition du diol 7 est un peu moins rapide. Elle nécessite 1h de reflux quand l'acide sulfurique utilisé est à 2%, mais le résultat final est identique.

Si l'on supprime l'acide sulfurique, le diol 7 reste inchangé. Si on le remplace par 2 cm^3 d'acide phosphorique à 85% le spectre du diol 7 (λ_{max} = 251 mμ) persiste plus longtemps (3h) puis il y a aplatissement du spectre (18h). On n'isole pas de fraction acide.

Carbure polyénique chloré : 10

On porte à reflux 1/2h 2g de diol 7 (0,0056 mole) dans 50 cm^3 de mélange acétique chlorhydrique (cf. ci-dessus : acide α-méthylcinnamique 4). On jette sur de la glace. On extrait à l'éther, au benzène puis à l'acétate d'éthyle. Dans la phase organique se rassemble un produit insoluble. On extrait ce mélange organique par une solution saturée de bicarbonate de sodium. Par acidification par HCl la phase bicarbonatée ne précipite pas. On lave la phase organique à l'eau saturée de chlorure de sodium puis on essore et on recueille 0,830g de poudre cristalline jaunâtre très peu soluble dans les solvants organiques notamment l'acétone, l'alcool, la pyridine, le DMSO et même le sulfure de carbone. On purifie la solution benzènique par le noir animal. On obtient une poudre cristalline jaune d'or.

F(benzène) = 243° Kofler

Analyse : $C_{14}H_{12}Cl_6$ = 392,96

Calc.%	C	42,79	H	3,08	Cl	54,13
Tr.		43,04		3,14		53,82

Spectre de masse :

- Sur le spectre à basse énergie dans lequel l'intensité relative du pic parent P augmente, on voit cependant qu'il est plus petit que P + 2 : cas des composés chlorés.

- Sur le spectre de hauteur des pics, nous avons pu vérifier que ce composé possède 6 Cl :

	P	P+2	P+4	P+6	P+8	P+10	P+12
Hauteur du pic en mm	67	127	104	44	11	1,5	
% trouvé P		190	155	66	16,4	2,2	≃ 0
% P d'après Beynon(68)		196	161	69,4	17	2,23	0,11

- Sur le spectre de comptage des pics on détermine P à 390. Cette masse correspond à $C_{14}H_{12}{}^{35}Cl_6$ ce qui fait 393 pour $C_{14}H_{12}Cl_6$.

On remarque des pics de fragmentation importants à

15 : CH_3

35 : Cl

36 : HCl

et à P-1 Cl, P-2 Cl, P-3 Cl, P-4 Cl des pics de masse importants accompagnés de pics de contribution isotopique des atomes de Cl. (Pour P-5 Cl et P-6 Cl ces massifs de pics se mêlent dans différents pics de fragmentation).

Spectre U.V. :

(Ethanol) λ_{max} = 340, 358, 378, 401 mμ

(Chloroforme) λ_{max} = 284, 295, 348, 365, 386, 409 mμ

ε = 4670, 5400, 31440, 68750, 110000, 102000

Spectre I.R. : bandes à 1573 cm^{-1}(m) doubles liaisons conjuguées, 1535 cm^{-1}(f) harmonique de la bande C-Cl à 768 cm^{-1}(m), 960(F) et 965 cm^{-1}(F) double liaison trans; autres bandes : 1240(m) 1155(f), 1030(f) et 893 cm^{-1}(m).

Spectre de RMN ($CDCl_3$) sur appareil Varian XL 100 :
Le produit n'est pas assez soluble.

1,48 ppm singulet 3H environ, méthyle
2,05 ppm singulet 3H " , "
6,8 à 7,1 ppm multiplet 6H environ, protons vinyliques

Chromatographie sur couche mince de silice : on élue par le benzène, on observe une seule tache mais allongée ce qui est probablement dû au manque de solubilité.

Tétrachloro-1,1,16,16 tétraméthyl-2,6,11,15 hexadécahexaène-13,5,11,13,15 yne-8 diol-7,10 : 8

$Cl_2C=C(CH_3)-CH=CH-CH=C(CH_3)-CHOH-C\equiv C-CHOH-C(CH_3)=CH-CH=CH-C(CH_3)=CCl_2$

Pour le mode opératoire : cf. ci-dessus préparation du diol 6. On utilise 3,04g (0,125 at-g) de magnésium, 13,7g (0,125 mole) de bromure d'éthyle, 100 cm^3 d'éther anhydre, 120 cm^3 de benzène anhydre, de l'acétylène et 12g (0,0585 mole) de dichloro-7,7 diméthyl-2,6 heptatriène-2,4,6 al (préparé au chapitre I) en solution dans 80 cm^3 de benzène anhydre. On extrait abondamment par le benzène car le diol 8 n'est pas très soluble. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre, évaporation des solvants, filtration de la solution benzènique sur alumine, on obtient 6,1g de diol attendu : Rdt = 48%. La poudre microcristalline incolore obtenue après recristallisation dans le benzène se conserve mal. Elle jaunit puis se résinifie.

F(benzène) vers 205° avec décomposition (Kofler)

Analyse : $C_{20}H_{22}O_2Cl_4$ = 436,20

Calc.%	C	55,06	H	5,09	Cl 32,51
Tr.		54,87		5,19	33,10

Spectre U.V. (éthanol) :

λ_{max} = 280, 291, 304 mμ, ε = 69400, 87600, 71800 respectivement.

Spectre I.R. : bandes à 3220 cm^{-1}(F large) OH, 1560 cm^{-1}(m) doubles liaisons conjuguées, 1300 cm^{-1}(m), 960 cm^{-1}(F) CH=CH trans.

Essai de transposition du diol 8 par le dioxanne contenant de l'acide sulfurique : On porte 1/4h à reflux 0,960g(0,0022 mole) de diol 8 dans 200 cm^3 de dioxanne (distillé sur pastilles de

potasse) additionné de 4 cm^3 d'acide sulfurique à 20%. Si l'on suit la réaction en lumière U.V. on note la disparition très rapide des maximums du diol et l'apparition de maximums à 310, 323 mμ et de maximums plus faibles à 400, 422 et 448 mμ. On jette dans l'eau, extrait à l'éther, puis la phase étherée est extraite par une solution saturée de bicarbonate de sodium. La solution bicarbonatée, acidifiée par HCl est extraite avec de l'éther. Après séchage et évaporation du solvant, on recueille 0,135g d'une gomme orange révélant un très faible maximum vers 313 mμ. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre de la phase étherée neutre, évaporation des solvants, on obtient 0,780g de dichloro-7,7 diméthyl-2,6 heptatriène-2,4,6 al : Rdt = 86%, identique à l'aldéhyde préparé au chapitre I :

F(éther de pétrole) = 85°
λ_{max}^{EtOH} = 322 mμ
Spectre I.R. superposable.

Essais de transposition du diol 8 par le mélange acétique-chlorhydrique ou par l'acide acétique

On porte à reflux 0,436g de diol 8 soit dans 20 cm^3 de mélange acétique-chlorhydrique (cf. ci-dessus : préparation de l'acide α-méthylcinnamique 4), soit dans 20 cm^3 d'acide acétique pur. En suivant la réaction en lumière U.V. on note au bout de 10 minutes la disparition du spectre du diol 8 . Il apparait des maximums à 338, 346 et 366 mμ dont les densités optiques sont toujours inférieures à celles du diol de départ et qui faiblissent au bout de 1/2h. Par extraction pratiquée dans les conditions habituelles (cf. ci-dessus) on n'isole pas de fraction acide. La fraction neutre est constituée par une grande quantité de précipité noir insoluble dans les solvants organiques et par 250mg de gomme brune présentant de faibles maximums en lumière U.V. à 328, 346 et 366 mμ, plus éluée que le diol de départ par chromatographie sur couche mince de silice (Rf = 0,81, élution par le mélange benzène, acétate d'éthyle 40%). En lumière I.R. on n'observe plus de bande OH, mais des bandes (f) à 1560, 1440, 1375, 1030 cm^{-1}, (m) à 990 et 960 cm^{-1}, (F) à 905 cm^{-1}.

Si l'on opère à température ambiante, au bout de 1/4h on récupère 12% de diol 8 et on obtient la même gomme brune (mêmes spectres U.V. et I.R.).

- C -

Dichloro-1,1 méthyl-2 phényl-5 pentène-1 yne-4 ol-3 : 11

$C_6H_5-C\equiv C-CHOH-C(CH_3)=CCl_2$

Dans 150 cm^3 d'une solution étherée de bromure d'éthylmagnésium préparée à partir de 10,4g (0,43 at-g) de magnésium et de 46,6g (0,43 mole) de bromure d'éthyle, on ajoute en 1h, le milieu réactionnel étant refroidi par un bain glacé et maintenu en atmosphère d'azote, 44g (0,43 mole) de phénylacétylène en solution dans 150 cm^3 d'éther anhydre. Puis toujours en atmosphère d'azote on porte à reflux pendant 1h30 en maintenant une bonne agitation. On refroidit à 0° et on ajoute en 1h, 29,6g (0,21 mole) de méthyl β,β-dichloracroléine (cf. chapitre I) en solution dans 100 cm^3 d'éther anhydre. On poursuit l'agitation 2h puis on hydrolyse par une solution saturée de chlorure d'ammonium en maintenant le milieu réactionnel dans un bain glacé. On extrait à l'éther. Après lavage à l'eau saturée de chlorure de sodium de la phase étherée, on sèche sur sulfate de sodium anhydre. Après évaporation de l'éther, l'alcool 11 attendu cristallise. On obtient 45g : Rdt = 89%. Cristaux incolores : F(éther de pétrole) = 59°

Analyse : $C_{12}H_{10}OCl_2$ = 241,11

Calc.%	C	59,77	H	4,19	Cl	29,41
Tr.		59,78		4,22		29,37

Spectre I.R. : bandes à 3250 cm^{-1}(F large) OH, 2215 cm^{-1}(m), 2215 cm^{-1}(m)C≡C, 1615 cm^{-1}(F) et 1597 cm^{-1}(m) doubles liaisons, 752 cm^{-1}(F) et 687 cm^{-1}(F) phényle monosubstitué.

Acide méthyl-2 phényl-5 pentène-2 yne-4 oïque-(E) : 12

$C_6H_5-C\equiv C-CH=C(CH_3)-COOH$ $C_{12}H_{10}O_2$ = 186,20

On porte à reflux pendant 23h 2g (0,0083 mole) de dichloro-1,1 méthyl-2 phényl-5 pentène-1 yne-4 ol-3 11 dans 85 cm^3 de dioxanne (distillé sur potasse en pastilles) contenant 2 cm^3 d'acide sulfurique à 20%. On jette dans l'eau glacée. On extrait à l'éther puis la phase étherée par une solution de bicarbonate de sodium. Par acidification par HCl l'acide 12 attendu précipite. On essore 0,745g, Rdt = 48%.

F(éther de pétrole) = 138°

Cristaux incolores qui jaunissent à la lumière.

Spectre U.V. (éthanol) :

λ_{max} = 294, 307 mμ, ε = 33000, 28900 respectivement

Spectre I.R. : bandes à 3025-2500 cm^{-1} (F large) CH acide, 2190 cm^{-1} (m) C≡C, 1670 cm^{-1} (F large) C=O, 1610 (F) et 1590 cm^{-1} (m) doubles liaisons, 1289 cm^{-1} (F), 1260 cm^{-1} (F) C-O, 757 (F) et 685 cm^{-1} (F) phényle monosubstitué.

Spectre de RMN : ($CDCl_3$)

2,15 ppm doublet 3H méthyle J_{CH_3,H_3} = 1,1 Hz

6,99 ppm quadruplet 1H H du carbone 3

7,20 à 7,60 ppm multiplet 5H phényle

11,96 ppm singulet 1H H acide

La littérature indique :

(40) F(hexane) = 136°5-137°5 (65) F(benzène) = 128-130°

Spectre U.V. :

(40) (méthanol) λ_{max} = 292, 307 mμ, ε = 24300, 21600 respectivement

(65) (éthanol) λ_{max} = 288 mμ, ε = 22600

Spectre I.R. (KBr) :

(40) 1661 cm^{-1} (C=O), 1613 cm^{-1} (cycle benzènique), 1289 et 1253 cm^{-1} (C-O-), 759 et 685 cm^{-1} (phényle monosubstitué)

(65) 2222 cm^{-1}, 1686 cm^{-1}, 1613 cm^{-1}, 755 cm^{-1} et 685 cm^{-1}

Spectre de RMN ($CDCl_3$) :

(40) 2,12 ppm méthyle

6,87 ppm H du Carbone 3

7,27 ppm phényle

Dichloro-5,5 méthyl-4 phényl-1 pentadiène-2,4 one-1 : 3

C_6H_5-CO-CH=CH-C(CH_3)=CCl_2

On chauffe à reflux pendant 1/4h 2g (0,0083 mole) de dichloro-1,1 méthyl-2 phényl-5 pentène-1 yne-4 ol-3 11 dissous dans 45 cm^3 de mélange acétique-chlorhydrique (cf. ci-dessus : préparation de l'acide α-méthylcinnamique 4). On jette dans l'eau. On extrait à l'éther. On lave la phase étherée avec une solution saturée de bicarbonate de sodium, puis avec de l'eau. Après séchage de la solution étherée sur sulfate de sodium anhydre, puis évaporation de l'éther, on obtient 1,71g de cétone 3 attendue, Rdt = 85%. Aiguilles jaunes, F(éther-éther de pétrole) = 84°.

Analyse : $C_{12}H_{10}OCl_2$ = 241,11

Calc.%	C 59,77	H 4,19	Cl 29,41
Tr.	59,82	4,31	29,60

Spectre U.V. (éthanol) :

λ_{max} = 304 mμ ε = 25200

Spectre I.R. : bandes à 1660 cm^{-1}(F) C=O conjugué, 1598 cm^{-1} (F), 1590 cm^{-1}(F) et 1579 cm^{-1}(m) doubles liaisons conjuguées, 1447 cm^{-1}(m), 971 cm^{-1}(F) CH=CH trans, 770 cm^{-1}(m) et 680 cm^{-1}(F) phényle monosubstitué et C-Cl.

Spectre de RMN ($CDCl_3$) :

2,1 ppm	singulet	3H	méthyle	
7 ppm	doublet	1H	H_2 ou H_3	$J_{H_2H_3}$ = 15,5 Hz
7,5 ppm	multiplet	3H		
7,9 ppm	"	2H	} C_6H_5	
7,9 ppm	doublet	1H	H_2 ou H_3	

Dinitro-2,4 phénylhydrazone :

Poudre cristalline orange.

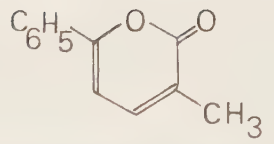
F(benzène-chloroforme) = 190° F(Kofler) = 192°

Spectre U.V. (chloroforme) :

$\lambda_{épaulement}$ = 310 mμ, λ_{max} = 398 mμ

ε = 10500, 33100 respectivement

Méthyl-3 phényl-6 pyrone-2 : 13



On manipule comme pour la préparation de la cétone 3 ci-dessus, mais en maintenant le reflux 18h. On obtient 1,55g de pyrone 13, Rdt = 83%.

Aiguilles incolores, F(éther de pétrole) = 90°

Analyse : $C_{12}H_{10}O_2$ = 186,20

Calc.%	C	77,40	H	5,41
Tr.		77,81		5,47

Spectre U.V.(éthanol) :

λ_{max} = 234, 332 mμ; ε = 11400, 19500 respectivement

Spectre I.R. : bandes à 1710 cm^{-1}(F) C=O, 1630 cm^{-1}(m) et 1560 cm^{-1}(m) doubles liaisons conjuguées.

Spectre de RMN ($CDCl_3$) :

2,08 ppm	doublet 3H	CH_3	J_{CH_3,H_4} = 1 Hz
6,52 ppm	doublet 1H	H_5	J_{H_4,H_5} = 7 Hz
7,15 ppm	doublet de quadruplet 1H	H_4	
7,4 ppm	multiplet 3H	} C_6H_5	
7,7 ppm	" 2H		

La littérature indique :

$^{(42)}$F(éther de pétrole) = 89°5-90°

$^{(43)}$F(éthanol) = 89°5

Spectre I.R.$^{(42)}$: cf. tableau à la fin de la partie théorique de ce chapitre.

Dichloro-6,6 méthyl-5 hexadiène-3,5 one-2 : 14

(R = R_1 = CH_3, R_2 = H)

CH_3-CO-CH=CH-C(CH_3)=CCl_2

En maintenant le milieu réactionnel sous atmosphère d'azote aux environs de 0° et en agitant le mélange de 125g (158 cm^3, 2,15 mole) d'acétone et de 185 cm^3 de soude N/10, on ajoute en 2h 50g (0,36 mole) de méthyl β,β-dichloracroléine (cf. chapitre I). Dès le début de l'addition le milieu vire au jaune. Toujours à 0° et sans cesser d'agiter on ajoute en 1h 40 cm^3 de soude 2N. On

agite encore 2h à 0°, puis on laisse reposer une nuit. On acidifie la solution par de l'acide sulfurique 2N en maintenant le milieu dans un bain glacé. On sature de chlorure de sodium et on extrait à l'éther. La solution étherée est lavée au carbonate de sodium à 10% puis à l'eau, enfin séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après évaporation des solvants sous pression réduite on obtient un résidu huileux jaunâtre. On distille et on recueille 42,3g de liquide huileux jaune, Rdt = 66%.

$Eb_{0,7\ mm} = 73°$ $n_D^{17°8} = 1,5630$

Analyse : $C_7H_8OCl_2 = 179,05$

Calc.%	C 46,95		H 4,50	
Tr.	46,68		4,38	

Spectre U.V. (éthanol)

$\lambda_{max} = 287\ m\mu$ $\varepsilon = 20200$

Spectre I.R. : bandes à 1690 cm^{-1}(m), 1670 cm^{-1}(F) C=O, 1605 cm^{-1}(m) et 1595 cm^{-1}(F) doubles liaisons conjuguées, 970 cm^{-1} (m) CH=CH trans.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone :

poudre cristalline rouge.

F(benzène) = 201°

Analyse : $C_{13}H_{12}O_4N_4Cl_2 = 359,17$

Calc.%	C 43,47		H 3,37		N 15,60		Cl 19,74	
Tr.	43,17		3,42		15,69		19,69	

Spectre U.V. (chloroforme) :

λ_{max} = 309, 396 mμ. ε = 13400, 24800 respectivement

Semi-carbazone :

Aiguilles cotonneuses incolores qui jaunissent rapidement à la lumière.

F (méthanol) = 209° (décomposition)

Analyse : $C_8H_{11}ON_3Cl_2 = 236,10$

Calc.%	C 40,69		H 4,69		N 17,79		Cl 30,07	
Tr.	40,86		4,80		17,60		29,43	

Essais de cyclisation de la cétone 14 où R = R_1= CH_3 et R_2= H

On porte à reflux pendant 20h 8,5g de dichloro-6,6 méthyl-5 hexadiène-3,5 one-2 en solution dans 50 cm^3 d'acide acétique. Le milieu est devenu brun noir. Il s'est dégagé de l'acide chlorhydrique par le réfrigérant. On jette dans l'eau glacée, extrait à l'éther. On lave la phase étherée avec une solution saturée de bicarbonate de sodium, puis à l'eau. On la sèche sur sulfate de sodium anhydre. Après évaporation du solvant le résidu brun noir obtenu (5,3g) révèle par spectrographie I.R. les bandes de la cétone de départ et quelques faibles bandes nouvelles à 1740, 1720, 1245, 1110 cm^{-1}.

La prolongation du reflux n'augmente pas l'intensité des bandes nouvelles.

Par reflux dans le mélange acétique-chlorhydrique (cf. ci-dessus : préparation de l'acide α-méthylcinnamique) les résultats sont identiques.

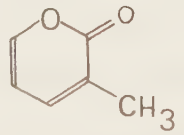
Spectre U.V. (éthanol) :

λ_{max} = 287 mμ d_o = 30% d_o avant reflux

Chromatographie sur couche mince de silice : élution par le mélange benzène-acétate d'éthyle 40% ; on distingue une tache intense (cétone de départ) et 2 taches vraiment très faibles l'une moins éluée, l'autre plus éluée que le produit de départ.

Essai de formation d'un adduct avec l'anhydride maléique : selon la technique de Fried et Elderfield[69] on porte à reflux 24h 2g de résidu brun noir ci-dessus avec 2g d'anhydride maléique dans 20 cm^3 de toluène anhydre. On n'obtient aucun précipité cristallin.

Méthyl-3 pyrone-2 15



2,07g (0,0125 mole) de dichloro-5,5 méthyl-4 pentadiène-2,4 al (préparé au chapitre I) sont portés à reflux dans 6 cm^3 d'acide acétique. Le milieu devient brun foncé dès l'ébullition. Il se dégage de l'acide chlorhydrique. La réaction est suivie en

lumière U.V. au bout de 1h, 3h, 6h, 9h, 15h, 20h de reflux. La d_o du maximum à 287 mμ de l'aldéhyde diminue d'abord assez vite (3h) puis il y a stabilisation vers 15h. Aucun nouveau maximum, ni épaulement n'apparaissent. On jette dans l'eau et on pratique l'extraction habituelle à l'éther avec élimination de l'acide acétique par lavage avec une solution saturée de bicarbonate de sodium. On sépare par essorage le produit charbonneux insoluble dans les solvants organiques. Après évaporation de l'éther sous pression réduite, on obtient 1,25g de résidu brun foncé.

Spectre I.R. : bandes de l'aldéhyde de départ (cf. chapitre I) bandes nouvelles : 1710 cm^{-1}(F) C=O, 1635 cm^{-1} (f) C=C, 1240 cm^{-1}(F) C-O, 775 cm^{-1}(m).

Adduct avec l'anhydride maléique : 16

Selon la technique de Fried et Elderfield[69].

On porte à reflux pendant 15h 1,25g de résidu brun noir ci-dessus et 1,25g d'anhydride maléique dans 15 cm^3 de toluène anhydre. Après refroidissement on sépare 400 mg de précipité, Rdt = 15% (calculé par rapport au dichloro-5,5 méthyl-4 pentadiène-2,4 al). On recristallise l'adduct dans le mélange acétate d'éthyle-ligroïne 100-120° en purifiant la solution par le noir animal.

Poudre cristalline incolore : F = 194° (Kofler).

Quand on mesure le point de fusion au tube capillaire, on observe à partir de 160° une fusion partielle avec dégagement de bulles gazeuses (décarboxylation) puis fusion avec décomposition vers 230° du composé 17.

Analyse : $C_{10}H_8O_5$ = 208,16

Calc.%	C	57,69	H	3,87
Tr.		57,92		3,96

Spectre I.R. : bandes à 1865 cm^{-1}(m) et 1842 cm^{-1}(m) C=O de l'anhydride interne, 1760 cm^{-1}(F) C=O de la δ lactone.

Essais de purification de la méthyl-3 pyrone-2

a) Par distillation :

Nous avons préparé davantage de méthyl-3 pyrone-2 (à partir

de 38g d'aldéhyde) pour essayer de la purifier. Après séparation du produit charbonneux pour essorage, on distille la plus grande partie de l'acide acétique à pression ordinaire, puis sous pression réduite en atmosphère d'azote. Il y a résinification intense.

Quelques cm^3 distillent :

1/ $Eb_{11\ mm} = 83\text{-}85°$ $n_D^{21°} = 1,494$

2/ $Eb_{11\ mm} = 86\text{-}91°$ $n_D^{21°} = 1,509$

3/ $Eb_{11\ mm} = 92\text{-}95°$ $n_D^{21°} = 1,540$

D'après le spectre I.R. les fractions 1/ et 2/ sont constituées par un mélange de méthyl-3 pyrone-2 et d'un peu d'aldéhyde de départ : $\nu c{=}o$ = 1710 cm^{-1}(F) et 1685 cm^{-1}(m).

A partir de ces fractions on peut préparer l'adduct 16.

La fraction 3/ cristallise, F = 35°. Elle est constituée essentiellement par de l'aldéhyde de départ : $\nu c{=}o$ = 1710 cm^{-1}(f) et 1685 cm^{-1}(F).

b) Par élimination de l'aldéhyde de départ sous forme de combinaison bisulfitique : un excès de solution de bisulfite de sodium n'a pas éliminé totalement l'aldéhyde.

c) Par chromatographie : le mélange aldéhyde-pyrone par chromatographie sur couche mince de silice avec élution par le mélange benzène-acétate d'éthyle 40% révèle 2 taches très rapprochées, la pyrone étant légèrement plus éluée.

CHAPITRE II : BIBLIOGRAPHIE

1 - I.M. Heilbron, E.R.H. Jones et M. Julia, J. Chem. Soc., 1949 1430

2 - A.N. Nesmeyanov, R. Kh. Freidlina et L.I. Zakharkin, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1954, 99, 781; Chem. Abstr. 1955, 49, 15797

3 - L.I. Zakharkin, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk, 1956, 313; Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci., 1956, 303; Chem. Abstr. 1956, 50, 15492a

4 - F. Pochat, A. Le Coq et E. Levas, C.R. Acad. Sci., 1966, 262, série C, 135.

5 - L.I. Zakharkin et L.P. Sorokina, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk, 1959, 936; Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci, 1959, 903; Chem. Abstr. 1960, 54, 1402g

6 - M. Julia et J. Bullot, C.R. Acad. Sci., 1959, 249, 129

7 - M. Julia et J. Bullot, Bull. Soc. Chim., 1960, 28.

8 - J. Bullot, Thèse Ingénieur-Docteur, Paris 1959

9 - M. Julia et J. Bullot, C.R. Acad. Sci., 1958, 246, 3648

10 - M. Julia et J. Bullot, Bull. Soc. Chim., 1959, 1828

11 - M. Julia et J. Bullot, Bull. Soc. Chim., 1960, 23

12 - H. Rupe, Helv. Chem. Acta, 1926, 9, 672
Helv. Chem. Acta, 1928, 11, 449, 656 et 965
Helv. Chem. Acta, 1931, 14, 688 et 708
Helv. Chem. Acta, 1934, 17, 283

13 - a) W.S. Mac Gregor, J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 3959
b) E.T. Clapperton et W.S. Mac Gregor, J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 2501

14 - R. Heilmann et R. Glénat, Ann. Chim., 1963, 8, 175

15 - S. Swaminathan et K.V. Narayanan, Chem. Rev. 1971, 71, 429

16 - P. de Mayo, Molecular Rearrangement Interscience, New York, 1963, Vol. 1, 87

17 - M. Barrelle, R. Glénat et R. Heilmann, Ann. Chim., 1967, 2, 243

18 - J. Jadot et N. Doyen, Bull. Soc. Roy. Sci. Liège, 1955, 24, 2

19 - A.N. Nesmeyanov, R. Kh. Freidlina et L.I. Zakharkin, Quat. Rev., 1956, 10, 347

20 - M. Le Corre et E. Levas, C.R. Acad. Sci., 1965, 260,(groupe 8), 3414

21 - a) E.A. Braude et C.J. Timmons, J. Chem. Soc., 1950, 2000 et 2007

b) E.A. Braude et J.A. Cole, E.A. Evans et C.J. Timmons, Nature, 1956, 177, 1167

c) E.A. Braude et E.R.H. Jones, J. Chem. Soc., 1946, 122 et 128

22 - L. Pauling "The Nature of the Chemical Bond", 3ème édition, Cornell University Press, New York, 1960, p. 138, 224 et 260

23 - W.H. Perkin, J. Chem. Soc., 1877, 31, 388

24 - A. Psarréa, C. Sandris et G. Tsatsas, Bull. Soc. Chim., 1961, 2145

25 - L.A. Singer et N.P. Kong, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 5213

26 - K.V. Anwers, J. Prakt. Chem., 1923, 105, 361

27 - R.H. Wiley, C.E. Staples et T.H. Crawford, J. Org. Chem., 1964, 29, 2986

28 - G. Pattenden et B.C.L. Weedon, J. Chem. Soc. (C), 1968, 1997

29 - L.F. Deemer, L. Lutwak et F.M. Strong, J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 154

30 - P. Mildner et B.C.L. Weedon, J. Chem. Soc., 1953, 3294

31 - P. Nayler et M.C. Whiting, J. Chem. Soc., 1955, 3042

32 - E. Blout et M. Fields, J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 189

33 - J. Bouchaudon, Thèse d'Ingénieur-Docteur, Paris, 1962

34 - A.I. Scott, Interpretation of the Ultraviolet Spectra of natural Products, Pergamon Press, New York, 1964

35 - Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, V/IC-3, 389 à 394

36 - a) A.I. Zakharova et G.D. Ilina, Zh. Obshch. Khim., 1954, 24, 2144; Chem. Abstr., 1956, 50, 174d

b) A.I. Zakharova et I.M. Stroiman, Zh. Obshch. Khim., 1947, 15, 438; Chem. Abstr., 1946, 40, 4349

37 - a) W. Jasiobedzki, Roczniki Chem., 1959, 33, 337
b) W. Jasiobedzki, Chemisches Zentralblatt, 1961, 5417
c) W. Jasiobedzki, Roczniki Chem., 1962, 32, 455
d) W. Jasiobedzki, Wiadomosci Chem., 1963, 17 (11), 647
38 - R.J.D. Evans, S.R. Landor et R. Taylor Smith, J. Chem. Soc., 1963, 1506
39 - E. Bergmann, J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 1218
40 - R.H. Wiley et C.E. Staples, J. Org. Chem., 1963, 28, 3408
41 - M. Julia et C. Binet du Jassonneix, C. R. Acad. Sci., 1961, 253, 872
42 - N.D. Dmitrieva, A.D. Moiseeva, V.D. Shumakova, N.P. Shusherina et R. Ya Levina, Zh. Org. Khim., 1968, 4, 1477; J. Org. Chem. USSR, 1968, 4, 1420; Chem. Abstr., 1968, 69, 86756k
43 - J.P. Montillier et J. Dreux, Bull. Soc. Chim., 1969, 3638
44 - L.P. Sorokina et L.I. Zakharkin, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1964, (1), 73; Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Ser. 1964, (1), 62; Chem. Abstr., 1964, 60, 9233
45 - L.I. Zakharkin et L.P. Sorokina, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk, 1958, 1445; Chem. Abstr., 1959, 53, 8130
46 - J. Pilard, Thèse Ingénieur-Docteur, Paris, 1964
47 - L.I. Zakharkin et L.P. Sorokina, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk, 1960, 1583; Chem. Abstr., 1960, 55, 9276g
48 - O. Diels, K. Alder et K. Mueller, Ann., 1931, 490, 257
49 - A. Mongini et R. Passerini, Gazz. Chim. Ital., 1957, 87, 243
50 - A. Evnin et D. Seyferth, J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 952
51 - Kiyoyuki Yamada, Bull. Soc. Chim. Japan, 1962, 35, 1323
52 - W. Pirkle et M. Dines, J. Heterocycl. Chem., 1969, 6 (1), 1
53 - M.J.D. Van Dam, Rec. Tr. Chim. Pays-Bas, 1964, 83, 31 et 39
54 - R.N. Jones, C.L. Angell, T. Ito et R.J.D. Smith, Can. J. Chem. 1959, 37, 2007
55 - E. Dunkelblum, M. Rey et A.S. Dreiding, Helv. Chem. Acta, 1971, 54, 6
56 - M.E. Perel'son, Yu N. Sheinker, N.D. Dmitrieva, E.A. Luk'yanets N.P. Shusherina et R. Ya Levina, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1964 (5), 938; Bull. Acad. Sci., USSR, Div. Chem. Sci., 1964, 879; Chem. Abstr., 1964, 61, 7839e

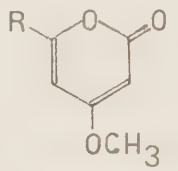
57 - M. Giraud et D. Molho, Bull. Soc. Chim., 1970, 2651
58 - G. Lohaus, W. Friedrich et J.P. Jeschke, Chem. Ber., 1967, 100, 658
59 - D. Molho et M. Giraud, Bull. Soc. Chim., 1970, 1143
60 - E.A. Braude, Ann. Reports. Chem. Soc., 1945, 42, 105
61 - N.M.R. Spectra Catalog, Varian, 1962, 230
62 - J.D. Bu'Lock, E.R.H. Jones et W.B. Turner, J. Chem. Soc., 1957, 1607
63 - M.S. Barber, L.M. Jackmann et B.C.L. Weedon, J. Chem. Soc., 1960, 2870
64 - T.J. Jacobs, D. Dankner et A.R. Dankner, J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 864
65 - J. Castells, R. Roser et J. Soler, Anales de Quimica, 1969, 65, 673
66 - E.J. Eisenbraun, Organic Syntheses, 1965, 45, 28
67 - F. Arndt, Organic Syntheses, 1943, Coll. Vol. 2, 165
68 - J.H. Beynon, Mass Spectrometry and its Application to Organic Chemistry, Elsevier, Amsterdam, 1960
69 - J. Fried et R.C. Elderfield, J. Org. Chem., 1941, 6, 566

CHAPITRE III

Synthèse de γ-hydroxypyrones par cyclisation de cétones α-(β,β-dichlorovinyliques) α'-acétyléniques

Il a été reconnu que des méthoxy-4 pyrones-2 1, dont certaines sont des produits naturels, sont douées de propriétés pharmacologiques[1,2]. Nous citerons :

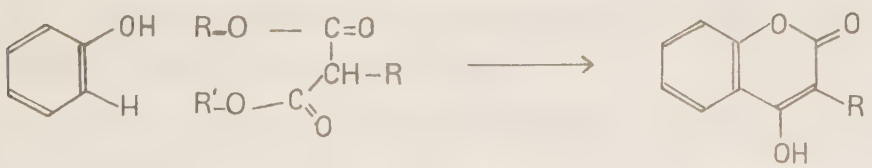
la méthoxy-4 phénylcoumaline, R = phényle
la méthoxy-4 paracotoïne, R = pipéronyl
la déhydro-5,6 kawaïne, R = styryl
la yangonine, R = méthoxy-4 styryl
la méthoxyyangonine, R = diméthoxy-3,4 styryl
la déhydro-5,6 méthysticine, R = méthylènedioxy-3,4 styryl
l'anibine, R = pyridyl



1

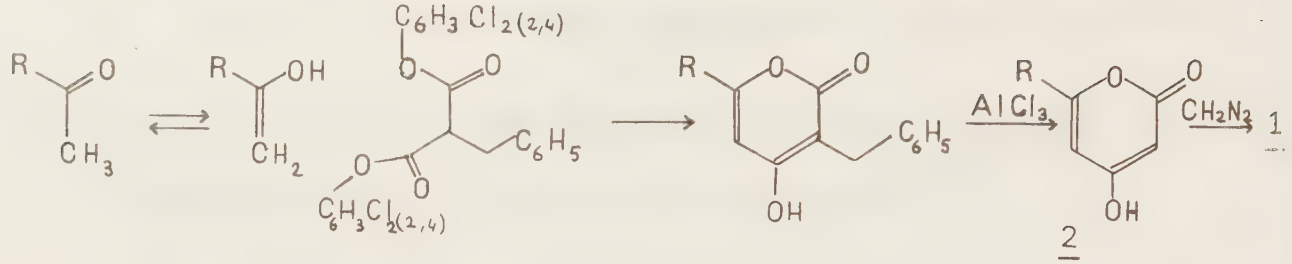
La synthèse d'hydroxy-4 pyrones-2 a été réalisée par diverses méthodes :

- Condensation thermique cétomalonique : ce procédé dérive de celui de la préparation des hydroxy-4 coumarines mise au point par Mentzer et ses collaborateurs[3] qui consiste à faire réagir un ester malonique sur un phénol :



En remplaçant les phénols par des cétones, Ziegler et Junek[4] Mentzer et Goetschel[5] ont pu préparer des hydroxy-4 pyrones benzylées en 3 qu'un court chauffage à 160° avec du chlorure d'aluminium suffit à débenzyler. Ont été ainsi préparées notam-

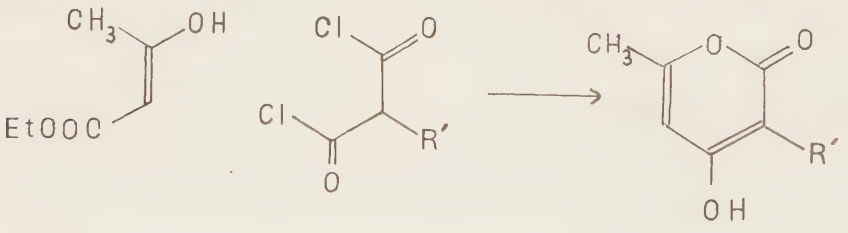
ment l'anibine[4b] 1, R = pyridyl



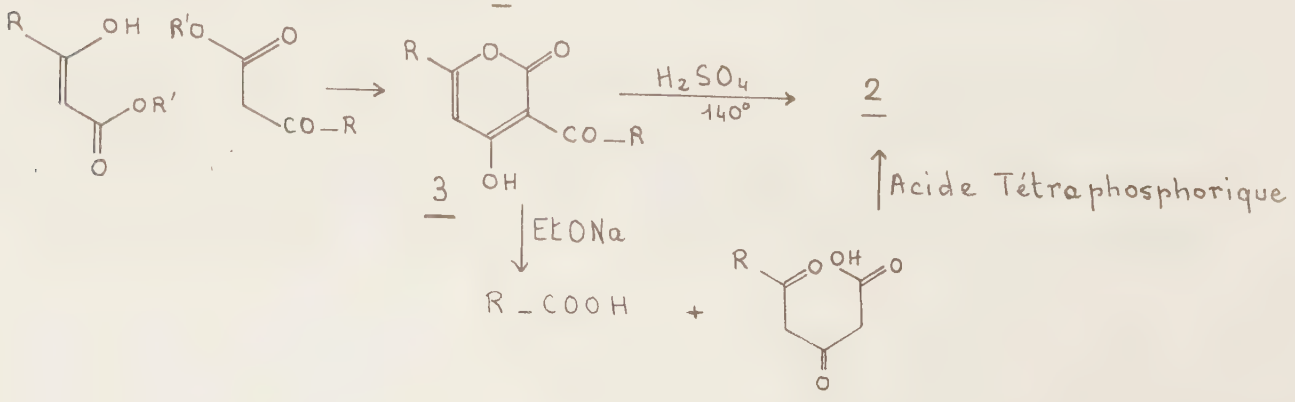
et l'éthyl-6 hydroxy-4 pyrone-2, 2, R = éthyl[6] que le traitement par le formol a transformée en hélipyrone ou diéthyl-6,6' dihydroxy-4,4' diméthyl-5,5' méthylène-3,3' dipyrone-2 isolée de l'Helichrysum italicum G. Dorn.

Le groupement pipéronyl (R = méthylènedioxy-3,4 phényl) ne supportant pas le traitement par le chlorure d'aluminium[4b], pour réussir la synthèse de la méthoxy-4 paracotoïne Mentzer et Lefeuvre[7] ont utilisé comme ester malonique le phénylthiomalonate de diéthyle. Après cyclisation le groupement phénylthio en -3 est éliminé par chauffage avec du Nickel de Raney ou avec de l'iodure de potassium en milieu acétique-phosphorique.

La synthèse de diverses hydroxy-4 pyrones-2 substituées en -3 a été réalisée par condensation de dichlorures maloniques avec l'acétylacétate d'éthyle. Les carbéthoxy-5 hydroxy-4 méthyl-6 pyrones-2 obtenues sont facilement saponifiées et décarboxylées[8]



-Condensation de deux molécules d'esters β-cétoniques : sous l'action de la chaleur, il y a formation d'hydroxy-4 pyrones-2 substituées en 3 et 6 : 3

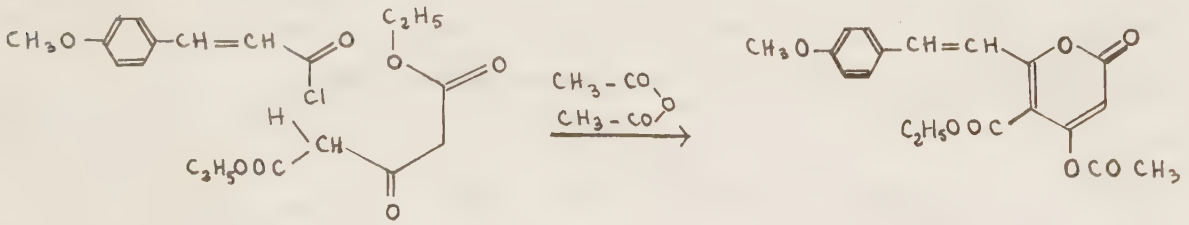


Dès 1891 cette méthode a permis à Collie[9] d'obtenir l'hydroxy-4 méthyl-6 pyrone-2 à partir de l'acétyl-3 hydroxy-4 méthyl-6 pyrone-2, résidu cristallin résultant de la distillation de l'acétylacétate d'éthyle.

De même Arndt et ses collaborateurs[10] puis Herbst, Mors, Gottlieb et Djerassi[11], pour en étudier les produits de méthylation, ont préparé l'hydroxy-4 phényl-6 pyrone-2 2, R = C_6H_5 à partir du benzoylacétate d'éthyle. Resplandy[12] a essayé de préparer ainsi la méthoxy-4 paracotoïne, 1 (R = méthylènedioxy-3,4 phényl) à partir du pipéronylacétate d'éthyle, mais le groupement pipéronyl n'a pas résisté au traitement sulfurique. Pour aboutir il a traité la pyrone 3 (R = pipéronyl) par l'éthylate de sodium. Cette dégradation ménagée conduit à l'acide dioxo-3,5 pipéronyl-5 pentanoïque facilement cyclisable en pyrone 2 (R = pipéronyl) par deshydratation en milieu acide.

-Condensation de l'acétone dicarboxylate d'éthyle avec des chlorures d'acides :

Par cette méthode en utilisant le chlorure de p-méthoxycinnamoyle Borsche en 1929[13] a pu faire la synthèse de la yangonine, 1 (R = méthoxy-4 styryl). L'anhydride acétique provoque la cyclisation et l'acétylation du groupement hydroxyle énolique. Il reste alors à saponifier les groupements acétyle et éthoxycarbonyle puis à décarboxyler et enfin à méthyler par le diazométhane.



saponification, décarboxylation → 2 (R=méthoxy-4 styryl) $\xrightarrow{CH_2N_2}$ 1 (R=méthoxy-4 styryl)

-Cyclisation d'acides β,∂-dicétoniques obtenus par carboxylation de β-dicétones :

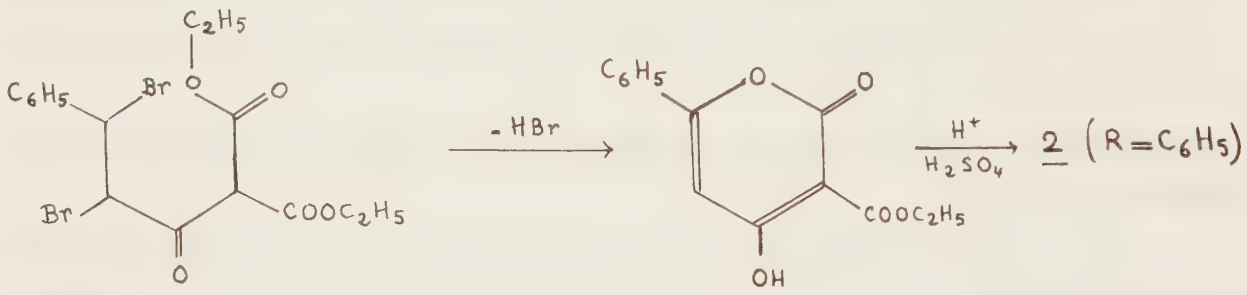
Hauser, Harris et leurs collaborateurs[14] ont préparé ainsi diverses hydroxy-4 pyrones-2, par exemple l'hydroxy-4 phényl-6

pyrone-2, 2 (R = phényle) à partir de la benzoylacétone : la dicétone traitée par l'amidure de potassium dans l'ammoniac liquide donne un dérivé dipotassique qui est carboxylé par la neige carbonique :

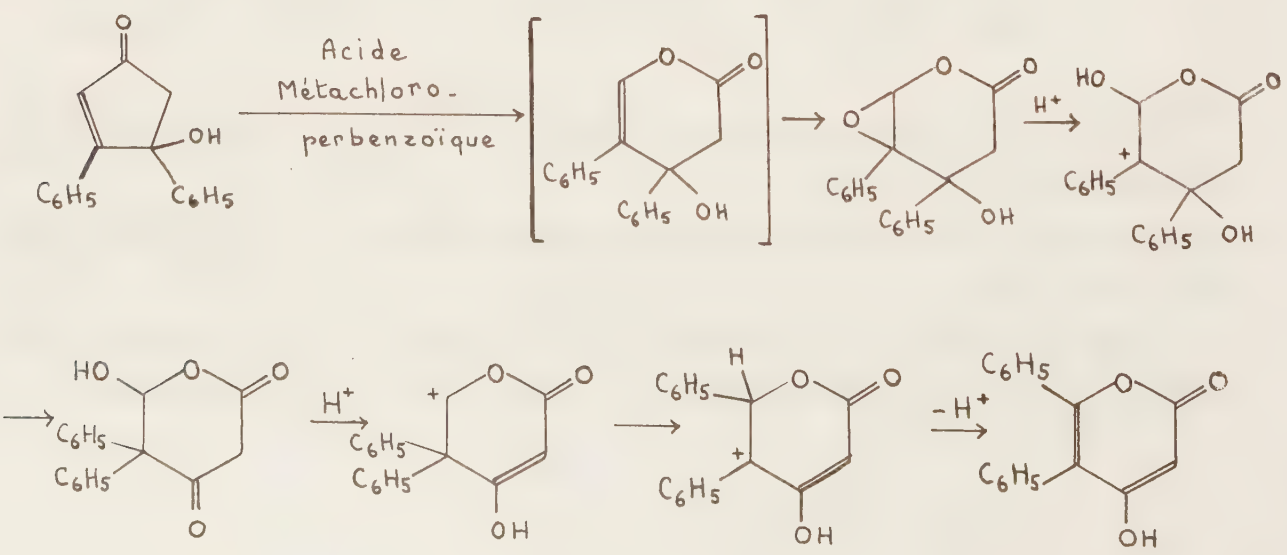
$$C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3 \xrightarrow[NH_3]{KNH_2} C_6H_5\text{-}CO\text{-}CHK\text{-}CO\text{-}CH_2K \xrightarrow{CO_2}$$

$$C_6H_5\text{-}CO\text{-}CHK\text{-}CO\text{-}COOK \xrightarrow{H^+} C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}COOH \xrightarrow[\text{phorique}]{\text{acide polyphos-}} \underline{2} \quad (R=C_6H_5)$$

-Cyclisation de l'α,β-dibromo β-phényl propionylmalonate d'éthyle (15) obtenu par addition de brome sur le cinnamoylmalonate d'éthyle

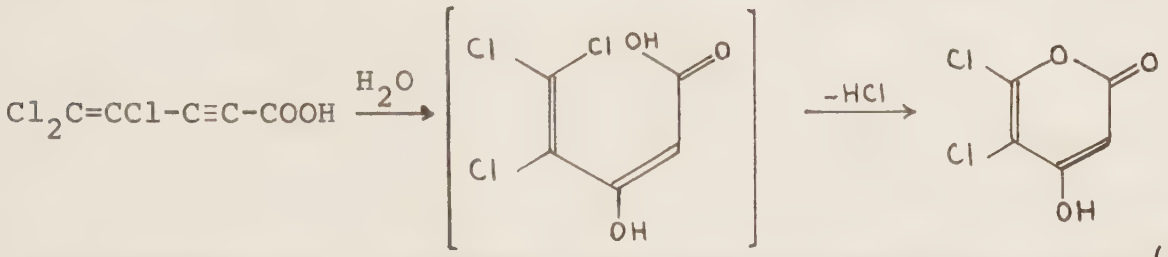


-Photolyse d'hydroxy-4 cyclopentènones en présence d'un excès d'acide métachloroperbenzoïque : Padwa et Hartman (16) ont montré comment on obtient la diphényl-5,6 hydroxy-4 pyrone-2 à partir de la diphényl-3,4 hydroxy-4 cyclopentène-2 one-1 :

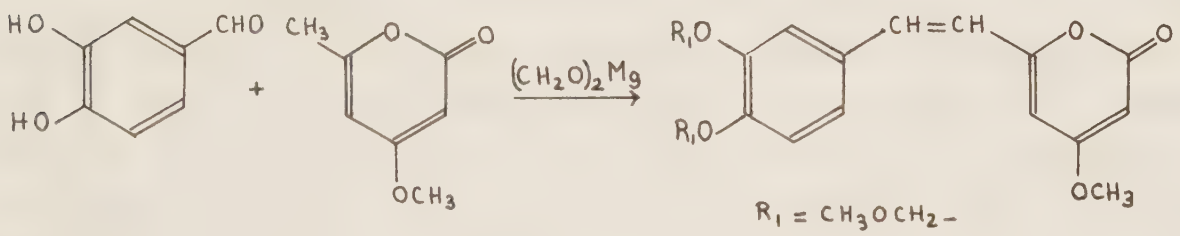


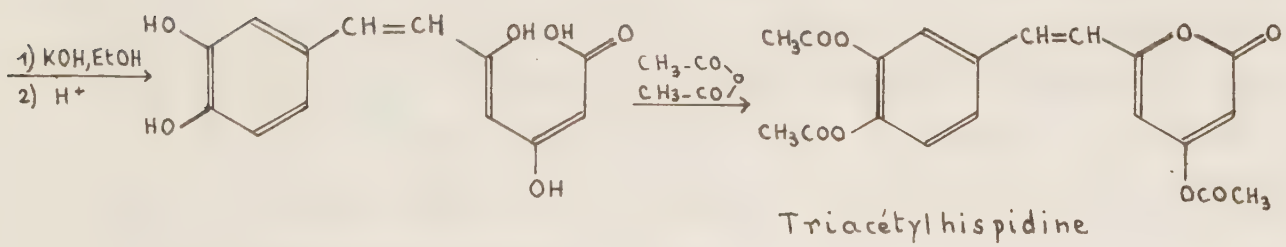
Enfin nous citerons :

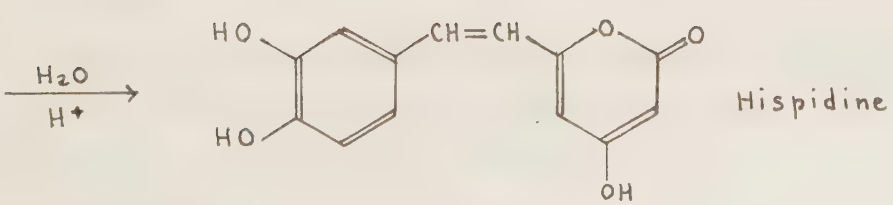
- la préparation de la dichloro-5,6 hydroxy-4 pyrone-2 par Roedig et ses collaborateurs[17] par cyclisation du produit d'hydratation de l'acide trichloro-4,5,5 pentène-4 yne-2 oïque :



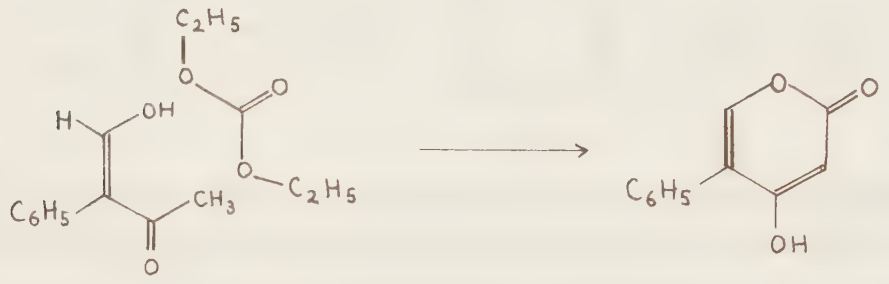
- la synthèse de l'hispidine réalisée par Edwards et Wilson[18] qui crée le groupement styryl en -6 par condensation d'un aldéhyde aromatique avec la méthoxy-4 méthyl-6 pyrone-2 en présence de méthoxyde de magnésium. Les groupements hydroxyles sont protégés par transformation en éthers méthoxyméthyliques facilement coupés par les acides :





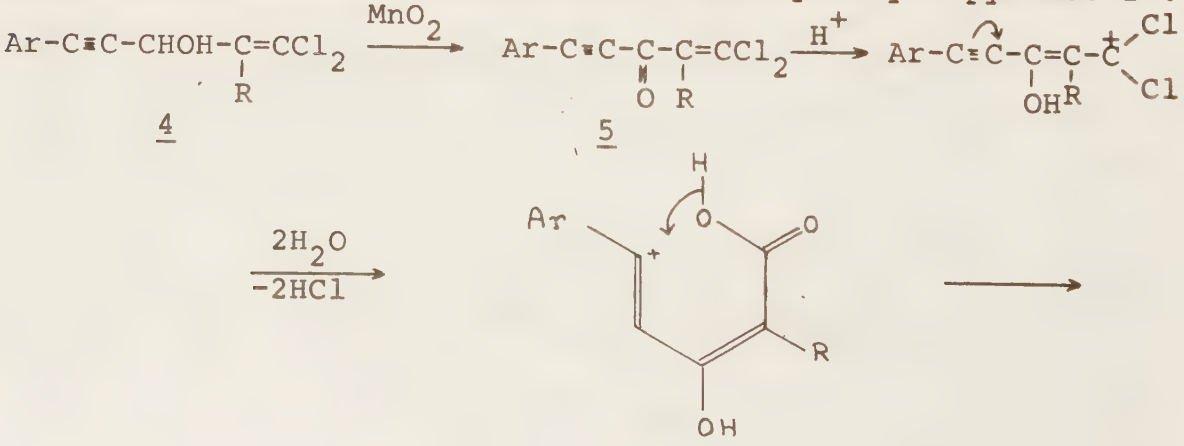


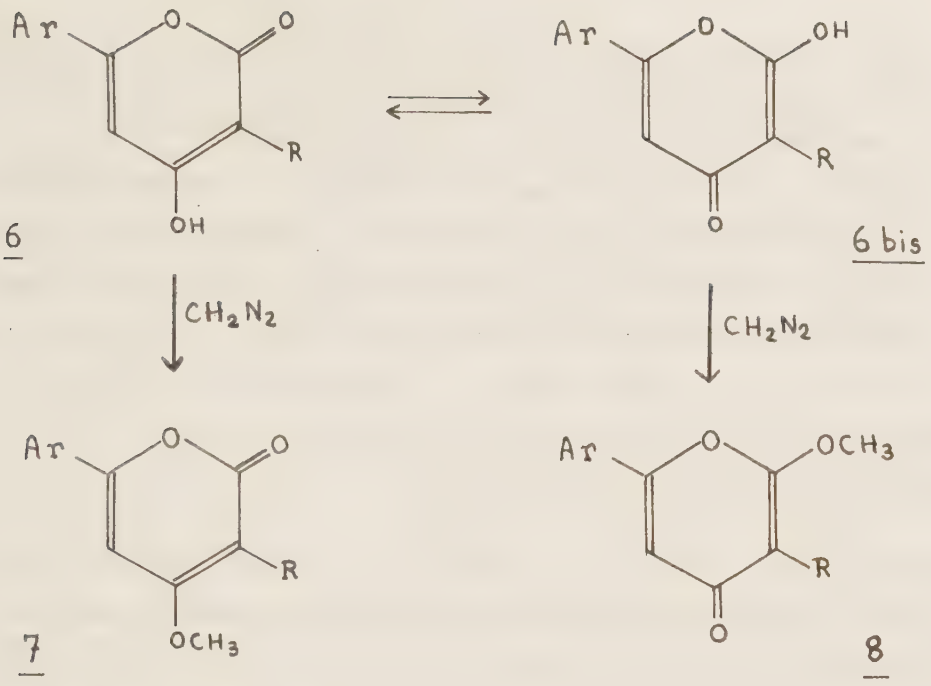
- la condensation du carbonate d'éthyle avec l'hydroxyméthylène-3 phényl-3 propanone-2 en présence d'hydrure de sodium qui a permis à Pilard[19] d'obtenir la phényl-5 hydroxy-4 pyrone-2, mais le rendement est faible.



Notre travail a consisté à porter à un degré d'oxydation supérieur la méthode de transposition anionotropique avec cyclisation en milieu acide des alcools aromatiques α-acétyléniques α'-dichlorovinyliques 4 (cf. chapitre II) de façon à obtenir non plus des pyrones-2 mais des hydroxy-4 pyrones-2.

Des mesures récentes effectuées par Olah et ses collaborateurs[42] à l'aide de la résonance magnétique protonique et de la RMN du ^{13}C sur des composés carbonylés α,β insaturés protonés indiquent que la densité de charge positive est plus grande en β que sur le carbone porteur de l'oxygène du carbonyle. Ceci explique que la protonation de la fonction cétone α,β insaturée favorise l'hydrolyse du groupement dichlorovinylique et oriente la protonation toujours aisée en milieu aqueux acide de la triple liaison dans le sens indiqué par la flèche. Nous pouvons donc schématiser comme suit la formation des hydroxy-4 pyrones-2 :





La préparation de l'alcool 4 (Ar = C_6H_5, R = CH_3) a été décrite au chapitre II et celle des alcools 4 (Ar = C_6H_5 ou pipéronyl, R = H) par Julia et Bullot[20]. Nous avons oxydé les alcools en cétones 5 par le bioxyde de manganèse[21] qui a été déjà utilisé pour préparer des cétones acétyléniques[22]. Les cétones 5 obtenues avec d'excellents rendements, ont été caractérisées par leurs analyses, les spectres U.V., I.R. et de RMN et par les analyses et les spectres U.V. de leurs dinitro-2,4 phénylhydrazones. Les déplacements chimiques des protons du groupement méthylènedioxy-3,4 phényl ont été déterminés avec l'aide du spectre de RMN du pipéronal[38].

Par reflux prolongé (3 jours) dans le mélange acétique-chlorhydrique de la cétone 5a (Ar = C_6H_5, R = CH_3) nous avons obtenu avec un rendement de 40% l'hydroxypyrone 6a (Ar = C_6H_5, R = CH_3) qui a été caractérisée par son analyse, ses spectres U.V., I.R. et de RMN.

Après reflux de 24h dans le mélange acétique-chlorhydrique ou dans l'acide acétique contenant un peu d'eau de la cétone 5b (Ar = C_6H_5, R = H) nous isolons :

- 54% d'hydroxypyrone 6b (Ar = C_6H_5, R = H) soluble dans la soude. Son point de fusion, ses spectres U.V. et I.R. sont en bon accord avec ceux de la littérature[4a,5a,11,12,15,23] et son spectre de RMN avec une structure de lactone énolique.

- 36% d'un liquide peu stable : cétone dont nous avons préparé la semi-carbazone et la dinitro-2,4 phénylhydrazone qui nous ont permis de calculer la formule brute : $C_{10}H_9OCl$. Les spectres I.R. et U.V. (cf. tableau I) montrant une grande ressemblance avec ceux de la benzylidèneacétone $C_{10}H_{10}O$, l'enchaînement $C_6H_5-C=C-C(=O)-C<$ est donc probable.

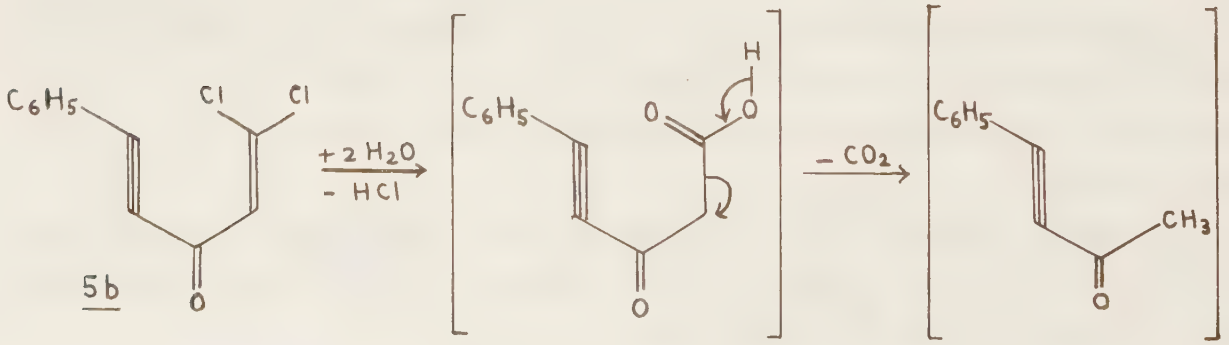
Il reste à déterminer la place de l'atome de Cl. Point d'ébullition, indice de réfraction, point de fusion des dérivés caractéristiques sont en bon accord avec ceux de la littérature[25,26] pour $C_6H_5-C(Cl)=CH-CO-CH_3$ 9 tandis que les constantes physiques, le spectre U.V. et le point de fusion de la dinitro-2,4 phénylhydrazone ne concordent pas avec ceux de

$$C_6H_5-CH=C(Cl)-CO-CH_3$$ [27,28]

ni avec les constantes physiques et le spectre I.R. de

$C_6H_5-CH=CH-COCH_2Cl$ [29] (cf. tableau I)

La formation de la cétone 9 à partir de 5b (Ar = C_6H_5, R = H) peut s'expliquer facilement par l'hydrolyse du groupement dichlorovinylique suivie d'une décarboxylation. Une partie de l'acide chlorhydrique libéré s'additionne sur la triple liaison en respectant la règle d'addition ionique :



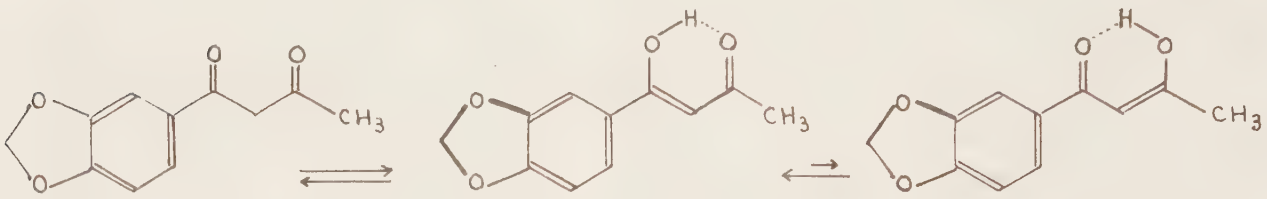
$$\xrightarrow{+HCl} \quad C_6H_5(Cl)C=CH-CO-CH_3 \quad 9$$

TABLEAU I	Eb.	F	n_D	I.R. Solv.	I.R. $\nu^{cm^{-1}}_{C=O conj.}$	I.R. $\nu^{cm^{-1}}_{C=C}$	I.R. $\nu^{cm^{-1}}_{C_6H_5}$	U.V. Solv.	U.V. λ_{max}	U.V. ε	Réf.
C_6H_5-CH=CH-CO-CH_3		42°		O	1690(m)	1670(F) 1610(F)	747(m) 687(m)	EtOH	220 286	12500 22100	24
$C_{10}H_9OCl$	178-180° /50mm		1,5910 à 21°	O	1695(F)	1660(F) 1588(F)	757(F) 687(F)	EtOH	220 280	8250 14550	
C_6H_5-C(Cl)=CH-CO-CH_3 9	127-129° /7mm 137-138° /10mm		1,5890 à 18° 1,5930 à 20°								25 26
C_6H_5-CH=C(Cl)-CO-CH_3		(Ether de pétrole) 20-21°						EtOH	207 223 229 292	8640 7120 6990 13350	27 28
C_6H_5-CH=CH-CO-CH_2Cl		60°		KBr	1690	1600					29
DNPh(*) de $C_{10}H_9OCl$		($CHCl_3$)184-187° tube capillaire ($CHCl_3$)197°Kofler						$CHCl_3$	298 390	11370 30335	
DNPh(*) de 9		185° (Ethanol) 194-5°									25 26
DNPh(*) de C_6H_5-CH=C(Cl)-CO-CH_3		218-219°(décomp.)									28
S.C(**) de $C_{10}H_9OCl$		(EtOH) 188°(tube capillaire) (EtOH) 205°Kofler						EtOH	227 299	11300 26760	
S.C(**) de 9		(EtOH) 181°									26

(*) Dinitro-2,4 phénylhydrazone (**) Semi-Carbazone

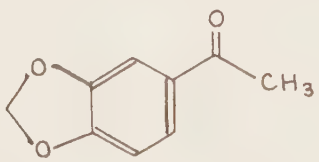
Par reflux dans le mélange d'acide acétique et d'acide chlorhydrique de la cétone 5c (Ar = pipéronyl, R = H) nous n'avons pas obtenu l'hydroxypyrone 6c attendue mais ses produits de dégradation :

- la méthylènedioxy-3,4 benzoylacétone 10 soluble dans la soude (Rdt = 63%)



10 10' 10"

- et la méthylènedioxy-3,4 acétophénone 11 (Rdt = 30%)



11

dont les points de fusion, les spectres U.V. et I.R. sont en bon accord avec ceux des cétones 10 et 11 que Mors, Gottlieb et Djerassi ont obtenues par hydrolyse alcaline de la méthoxy-4 paracotoïne 1 (R = pipéronyl)[30].

Les études de Lowe et Ferguson[43] portant sur l'énolisation des benzoylacétones diversement substituées, et basées sur l'interprétation des spectres U.V., I.R. et de RMN, notamment sur l'absence de la bande benzoyle (Ar-CO) vers 1685-1690 cm^{-1} et de la bande des crotonophénones (Ar-CO-C=C) vers 1675 cm^{-1}, ont montré que la direction de l'énolisation se faisait vers le groupement aromatique. Dans le spectre I.R. de la méthylènedioxy-3,4 benzoylacétone 10 l'absence des bandes citées ci-dessus et la présence d'une large bande hydroxyle à 3400 cm^{-1}(f) et d'une bande forte à 1600 cm^{-1}(F) attribuables à une β-dicétone sous forme monoénolique[39] nous permettent également de penser que la forme énolique 10' est prépondérante. Grâce à l'étude du spectre de RMN, nous avons pu estimer à 85% le pourcentage de forme énolique 10' et à 15% celui de la forme dicétonique 10.

En diminuant la quantité d'acide chlorhydrique dans le milieu réactionnel et en réduisant le temps de reflux, nous avons pu isoler dans la fraction acide à côté de la méthylènedioxy-3,4 benzoylacétone 10 (Rdt = 59%) soluble dans l'éther, un peu d'hydroxypyrone 6c (Ar = pipéronyl, R = H) (Rdt = 8%) peu soluble dans l'éther.

En supprimant totalement l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire en portant à reflux la cétone 5c (Ar = pipéronyl, R = H) dans l'acide acétique contenant un peu d'eau, nous avons réussi à porter le rendement en pipéronyl-6 hydroxy-4 pyrone-2 6c à 57%. Elle a été caractérisée par son spectre de RMN. Ses spectres U.V. et I.R. sont en bon accord avec ceux de la pipéronyl-6 hydroxy-4 pyrone-2 5c préparée par Resplandy[12] et par Lefeuvre et Mentzer[7] depuis le début de notre travail[31].

La méthylation par le diazométhane[32] des phényl-6 hydroxy-4 pyrones-2 6a et b (Ar = C_6H_5, R = CH_3 ou H) a conduit au mélange des méthoxypyrones 7 et 8. Les méthoxy-2 pyrones-4 sont issues de la forme tautomère 6 bis.

Par spectrographie de RMN nous avons pu calculer le pourcentage de méthoxy-2 pyrone-4 présente dans le mélange,de l'ordre de 10% dans les deux cas (cf. tableau II).

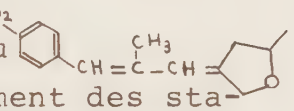
Par chromatographie les α-pyrones peuvent être séparées des γ-pyrones moins facilement éluées : nous avons obtenu ainsi la méthoxy-4 phényl-6 pyrone-2 7 b(Ar = C_6H_5, R = H) et la méthoxy-2 phényl-6 pyrone-4 8 b dont les points de fusion, les spectres U.V. et I.R. sont en bon accord avec ceux des pyrones séparées par Herbst, Mors, Gottlieb et Djerassi[11].

Par chromatographie sur couche mince de silice, nous avons pu séparer de même la méthoxy-4 méthyl-3 phényl-6 pyrone-2 7a (Ar = C_6H_5, R = CH_3) de la méthoxy-2 méthyl-3 phényl-6 pyrone-4 8a (Ar = C_6H_5, R = CH_3) identifiées par leurs points de fusion, leurs spectres U.V. et I.R. (cf. tableau IV à la fin de ce chapitre).

La méthylation par le diazométhane[32] de l'hydroxy-4 pipéronyl-6 pyrone-2 6c (Ar = méthylènedioxy-3,4 phényl, R = H) a conduit à un produit unique : la méthoxy-4 paracotoïne 7c dont le point de

fusion, les spectres U.V. et I.R. sont en bon accord avec ceux du composé isolé du bois de rose par Mors, Gottlieb et Djerassi[30] et le spectre de RMN (cf. tableau V) avec la structure de méthoxy-4 pyrone-2.

Nakata[44c] a interprété l'alkylation des pyrononesur la base de la plus grande stabilité thermodynamique des hydroxy-4 pyrones-2 par rapport aux hydroxy-2 pyrones-4 :

Son étude a porté sur 2 exemples : $R_6 = CH_3$ ou  Beak[37b] refute les critères classiques de classement des stabilités (aromaticité, fréquence de la vibration d'allongement du carbonyle en I.R., basicité). Pour lui, même l'étude de l'équilibre des formes tautomères en solution est entachée d'erreur à cause des effets de solvant. Enfin il lui semble que le calcul de l'énergie des orbitales moléculaires selon la méthode de Hückel avec les paramètres employés habituellement, ne permette pas de prévoir les stabilités thermodynamiques relatives des pyrones α et γ. Il a pu étudier l'équilibre :

grâce à l'action catalytique du fluoroborure de diméthoxy-2,4 méthyl-6 pyrylium et a conclu également à la plus grande stabilité thermodynamique des pyrones-2 par rapport aux pyrones-4.

Dans le tableau II nous avons rassemblé les pourcentages respectifs de produits α ou γ méthoxylés résultant de la méthylation par le diazométhane d'hydroxy-4 pyrones-2 et d'hydroxy-4 coumarines diversement substituées, ou de leurs formes tautomères A l'aide de ces données il est difficile d'établir une relation entre la nature des substituants et les pourcentages de γ-pyrones

obtenues, donc d'expliquer le rôle du groupement pipéronyl, substituant du carbone 6 dans la non-obtention de γ-pyrone 8c.

L'influence de ce groupement méthylènedioxy-3,4 phényl est mieux connue dans le domaine biologique, car on sait que sa présence renforce l'activité mitocide des molécules[45].

Nous avons réuni les données spectrales concernant :

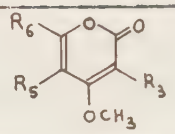
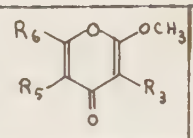
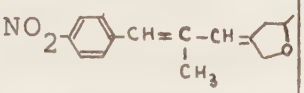
- les cétones 5 α-dichlorovinyliques α'-acétyléniques dans le tableau III
- les hydroxy-4 pyrones-2 dans le tableau IV
- les méthoxy-4 pyrones-2 dans le tableau V
- les méthoxy-2 pyrones-4 dans le tableau VI

En I.R. certaines hydroxy-4 pyrones-2 (tableau IV) ne présentent pas l'absorption normale des cétones conjuguées. Comme dans le cas des β-dicétones qui existent sous la forme monoénol, on observe alors une large bande intense entre 1640 et 1540 cm^{-1}. Cette absorption résulte vraisemblablement d'une liaison hydrogène intermoléculaire entrainant une diminution du caractère de double liaison du groupement carbonyle[39]. La trop faible solubilité de ces hydroxy-4 pyrones-2 6a et b dans les solvants (CCl_4, $CHCl_3$ ...) ne nous a pas permis de réaliser leurs spectres I.R. en solution, qui auraient peut-être révélé la bande carbonyle.

Toutes les méthoxy-4 pyrones-2 citées dans le tableau V ont un maximum d'absorption I.R. du carbonyle compris entre 1705 et 1725 cm^{-1} sauf la méthoxy-4 méthyl-3 phényl-6 pyrone-2 7a pour laquelle on constate un déplacement vers les longueurs d'onde plus grandes (1685 cm^{-1}). Les méthoxy-2 pyrones-4 ont leur bande carbonyle à des longueurs d'onde plus élevées comprises d'après Keller et Klohs[2] entre 1672 et 1667 cm^{-1}. Nous notons que la γ-pyrone 8a porteuse d'un méthyle en 3 a sa bande carbonyle légèrement déplacée vers les longueurs d'onde plus faibles (1680 cm^{-1}).

Nous terminerons ce chapitre en remarquant que la nouvelle méthode de préparation d'hydroxy-4 pyrones-2 que nous venons d'exposer, doit pouvoir être étendue. La cyclisation d'autres cétones α'-acétyléniques α,β-dichlorovinyliques doit être possible dès lors que l'hydratation de la triple liaison est convenablement orientée.

TABLEAU II

R_3	R_5	R_6	Méthode de Séparation ou de dosage			Réf.
H	H	Me	Chromatographie	77%	23%	11
H	H	Me	Précipitation du chlorhydrate de méthoxy-2 γ-pyrone	78%	22%	41a
H	H	Me		74%	26%	44c
H	H	Me		67% (*)	33% (*)	44c
H	H	Et	"	76%	24%	41d
H	H	Phényl	Chromatographie	83%	17%	11
H	H	"	RMN	7b 86%	8b 14%	
Me	H	"	"	7a 92%	8a 8%	
H	H	Pipéronyl	"	Méthoxypara-cotoïne 7c 100%	0	
H	H	Styryl	Précipitation du chlorhydrate de méthoxy-2 γ-pyrone	Déhydro-5,6 kawaïne 71%	29%	41b
H	H	p-méthoxystyryl		yangonine 75%	25%	41b
H	H	Phénéthyl	"	72%	28%	41b
H	H	p-méthoxy-phénéthyl	"	Dihydro-7,8 yangonine 73%	27%	41b
Me	Me		"	Isoauréothine 100%	Auréothine 0%	44c
				" 98% (*)	" 2% (*)	44c

(*) Rdts obtenus en additionnant le diazométhane en 18h

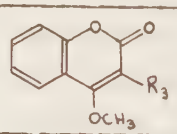
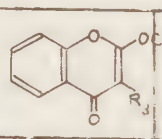
R_3	Précipitation du perchlorate de méthoxy-2 chromone			Réf.
H	"	75%	25%	41c
Me	"	62%	38%	"
Et	"	60%	40%	"
Propyl	"	39%	61%	"
Butyl	"	54%	46%	"
Hexyl	"	67%	33%	"
α-méthylbenzyl	"	77%	23%	"
α-acétonylbenzyl	"	82%	18%	"
Phényl	"	91%	9%	"

TABLEAU III

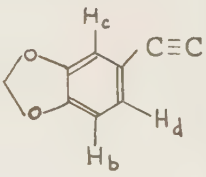
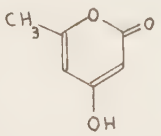
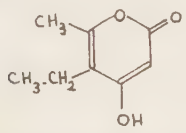
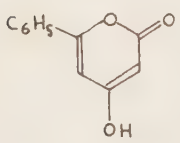
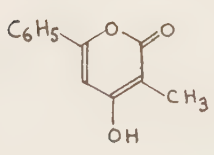
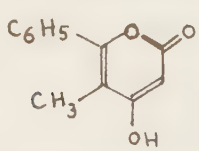
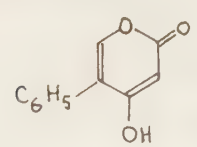
	U.V.			I.R.				RMN		
	Solv.	λ_{max} en mμ	ε	Solv.	ν cm^{-1} C≡C	C=O	C=C	Solv.	∂ en ppm	J en Hz
$C_6H_5-C\equiv C-CO-C(CH_3)=CCl_2$ 5a	EtOH	225 302	10500 14900	O	2215(F)	1650(F)	1615(F) 1570(F)	$CDCl_3$	2,1(s) 7,5(m)	CH_3 C_6H_5
$C_6H_5-C\equiv C-CO-CH=CCl_2$ 5b	EtOH	227 267 308	10300 11700 15000	O	2205(F)	1655(F)	1615(F) 1570(F)	$CDCl_3$	6,78(s) 7,5(m)	H vinylique C_6H_5
 $C\equiv C-CO-CH=CCl_2$ 5c	EtOH	212 262 354	22100 17200 14600	KBr	2180(F)	1590(F)	1575(m)	$CDCl_3$	6,0(s) 6,75(s) 6,8(d) $J_{H_bH_d}$ = 7Hz 7,1(m)	$O-CH_2-O$ H du C_2 H_b $H_c + H_d$

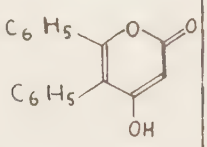
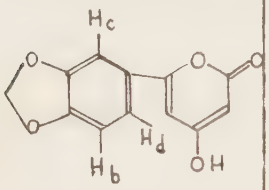
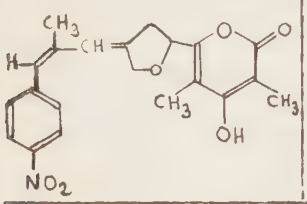
TABLEAU IV

	U.V.			I.R.		
	λ^{EtOH}_{max}	ε	Réf.	Solv.	ν max en cm^{-1}	Réf.
	283	6000	35	KBr	1715 1661 1626 1587 1536	35
	284	6750	34	Nujol	1720 1660 1630 1590	34
	284	6310	36	$CHCl_3$	1724 1650 1578	36
				KBr	3400-2200 (OH) 1655(F) C=O 1635 épl t, 1610(m) C=C	6
	319	12500		KBr	3450(f) OH 1613(F) C=C conj. 1550(F) β dicétone monoénol 1258(m)	
6b	212	-	5a	KBr	3300(large) 2564(large) 1613-1550-1429-1258-1227-1176- 813-775-692	14a
	316	-				
	233	15500	12	Nujol	1639-1613	12
	318	12600				
	317	12900	11	Nujol	1639(F) 1266(F)	11
	237	15400		KBr	3425(f large) OH 1620(F) C=C conj. 1565(F large) β dicétone monoénol 1265(m) 1150(F) 770(m) 750(m) 692(m)	
6a	327	12300				
	208	-	5a	KBr	1660(C=O) 1450-1210-740-705	5b
	231	-				
	310	-				
	237	17120	19	KBr	1695(C=O) 1618 1538 826	19
	289	3420				

RMN

olvant	∂ ppm						Réf.
	CH_3	OH énol	H_3	H_5	C_6H_5	divers H	
F_3COOH	2,47(s)	sous le pic du solvant	6,21(d) $J_{H_3H_5}$=2Hz	6,52(m)			34
MSO eutéré	1,16(t) 1,88(s)	?	5,33(s)	-	-	2,54(q) $-CH_2-$	6
yridine eutérée	-	7(s)	5,85(d) $J_{H_3H_5}$=2Hz	6,85(d) $J_{H_3H_5}$=2Hz	7,4(m) 3H 7,9(m) 2H	-	
MSO eutéré	-	?	5,5(d) $J_{H_3H_5}$=2Hz	6,8(d) $J_{H_3H_5}$=2Hz	7,6(m) 3H 7,9(m) 2H	-	
yridine eutérée	2,3(s)	6,45(s)	-	6,8(s)	7,4(m) 3H 7,7(m) 2H		
MSO eutéré	1,9(s)	?	-	6,75(s)	7,6(m) 3H 7,8(m) 2H		
F_3COOH	2,28(s)	sous le pic du solvant	6,42(s)	-	7,6(s)		5b

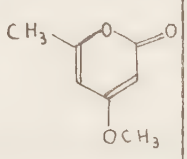
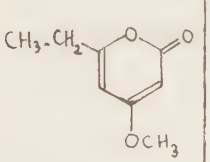
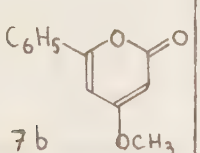
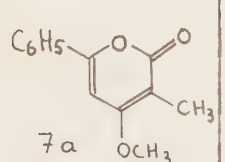
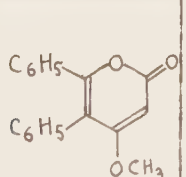
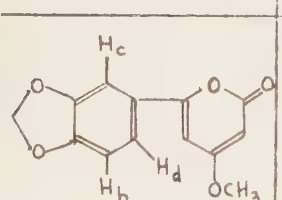
TABLEAU IV (suite)

	U.V.			I.R.		
	λ_{max}^{EtOH}	ε	Réf.	Solv.	ν max en cm^{-1}	Réf.
				KBr	3030-2564 1681-1626-1337-1121-769	16
	337	17350		KBr	3420(f large) 1720(F) 1640(F) 1610(F) 1570(F)	
	336	17800	12	Nujol	1712 1613 1567	12
	248 346	18200 22900	44b	Nujol	1658	44a

RMN

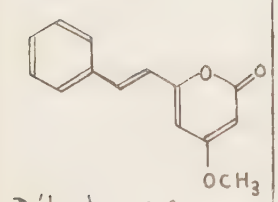
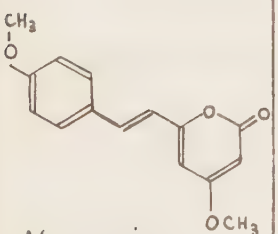
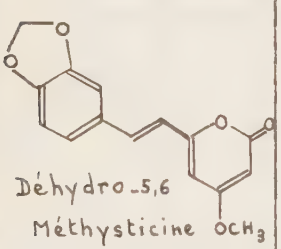
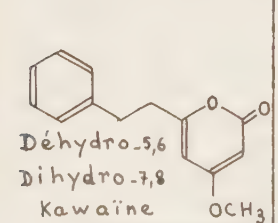
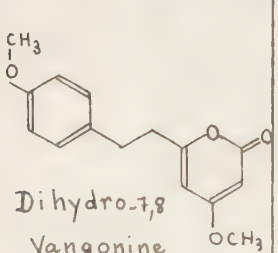
olvant	∂ ppm						Réf.
	CH_3	OH énol	H_3	H_5	C_6H_5	H divers	
yridine eutérée	-	? sous un pic du solvant	5,8(d) $J_{H_3H_5}$=2Hz	6,78(d) $J_{H_3H_5}$=2Hz	-	6,02(s) $O-CH_2-O$ 6,9(d) H_b $J_{H_bH_d}$=9Hz 7,6(m) H_c+ H_d	

TABLEAU V

	U.V.				I.R.					
	Solv.	λ_{max} mμ	ε	Réf.	Solv.	ν max en cm^{-1} C=O	C=C Δ_3	C=C Φ	C=C Δ_5	Réf
	EtOH	280	7250	36	$CHCl_3$	1732,1716	1656		1575	36
	EtOH	280	6300	35	CH_2Cl_2	1712 (éplt) 1701	1642		1560	35
	EtOH	280	6310	11	$CHCl_3$	1709 (F)	1653 (m)			11
	MeOH	280	6600	33	KBr	1720 (F)	1648 (F)		1566 (F)	33
	EtOH	280	7945	41d						
 7b	EtOH	220 234 314	15250 14400 13370		$CHCl_3$	1712 (F)	1639 (m)		1563 (F)	
	EtOH	314	13500	11	$CHCl_3$	1706 (F)	1639 (F)		1563 (F)	11
 7a	EtOH	228 (éplt) 238 333	16600 18100 14350		KBr	1685 (F)	1635 (m)	1580 (f)	1552 (F)	
	EtOH	226 236 312	17200 17000 8900	16	KBr	1704	1631			16
 7c	EtOH	337	12600		$CHCl_3$	1724 (F)	1639 (m)	1613 (éplt)	1558 (F)	
	EtOH	336	13200	12	Nujol	1724	1639	1621 (éplt)	1560	12
	EtOH	336	9550	30	Nujol	1739	1656	1634	1567	30

RMN							
olvant	∂ ppm						Réf.
	CH_3	OCH_3	H_3	H_5	C_6H_5	H divers	
$CDCl_3$	2,21	?	5,44 $J_{H_3H_5}$ =2,4 Hz	5,84 $J_{H_5CH_3}$ =0,9 Hz	-		37a
$CDCl_3$	-	3,85(s)	5,55(d) $J_{H_3H_5}$ =2Hz	6,42(d)	7,5(m)3H 7,8(m)2H		
$CDCl_3$	1,97(s)	3,98(s)	-	6,67(s)	7,45(m)3H 7,8(m)2H		
$CDCl_3$	-	3,74(s)	5,65(s)	-	7,19(m)		16
$CDCl_3$	-	3,82(s)	5,5(d) $J_{H_3H_5}$ =2Hz	6,3(d)	-	6,1(s) $O-CH_2-O$ 6,85(d) H_b $J_{H_bH_d}$ =8 Hz 7,3(m) H_c + H_d	

TABLEAU V (suite

	U.V.				I.R.					
	Solv.	λ_{max} mμ	ε	Réf.	Solv.	ν max en cm^{-1} C=O	C=C Δ_3	C=C Φ	C=C Δ_5	Réf
 Déhydro-5,6 Kawaïne	EtOH	232	16220	1	Nujol	1727	1639	1608		1
		255	13500							
		343	22900							
	EtOH	345	20900	41b	CCl_4	1724	1650	1613	1550	41b
	MeOH	231	17400	33	KBr	1722 (F)	1637 (F)	1605 (F)	1550 (F)	33
		255	14300							
		344	26300							
 Yangonine	EtOH	217	26920	1	Nujol	1724	1650	1600		1
		260 (éplt)	8710							
		357	30200							
	EtOH	360	21400	41b	CCl_4	1724	1650	1613	1550	41b
	MeOH	361	24500	33	KBr	1715 (F)	1635 (F)	1595 (F)	1550 (F)	33
 Déhydro-5,6 Méthysticine	MeOH	222	25600	33	KBr	1720 (F)	1632 (F)	1607 (F)	1550 (F)	33
		250	13900							
		361	25300		Nujol	1727	1645	1618		1
 Déhydro-5,6 Dihydro-7,8 Kawaïne	EtOH	280	7080	41b	CCl_4	1709	1653		1563	41
	MeOH	280	7300	33	KBr	1715 (F)	1650 (F)	1605 (F)	1570 (F)	33
 Dihydro-7,8 Yangonine	EtOH	280	10700	41b	CCl_4	1709	1647		1550	41
	MeOH	224	12700	33	KBr	1705 (F)	1645 (F)	1610 (m)	1562 (F)	33
		278	9340							

RMN							
olvant	∂ ppm						Réf.
	CH_3	OCH_3	H_3	H_5	C_6H_5	H divers	
$CDCl_3$	-	?	5,5 $J_{H_3H_5}$=2Hz	5,96	?	6,5 H_7 $J_{H_7H_8}$=16,3Hz 7,42 H_8	37a
$CDCl_3$	-	?	5,5 $J_{H_3H_5}$=2Hz	5,93		6,49 H_7 $J_{H_7H_8}$=16Hz 7,47 H_8	37a

TABLEAU V (suite)

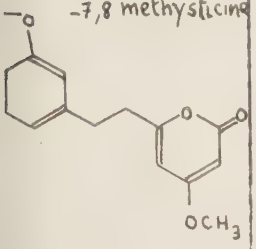
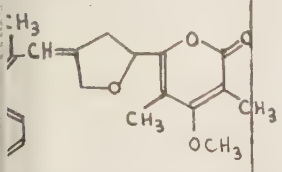
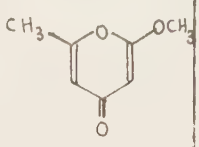
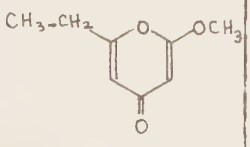
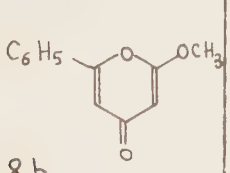
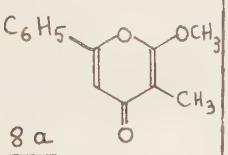
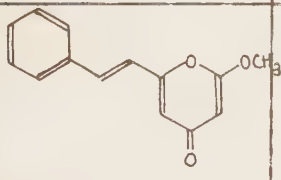
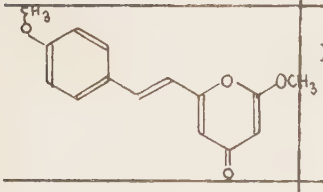
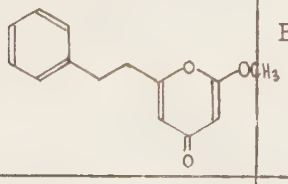
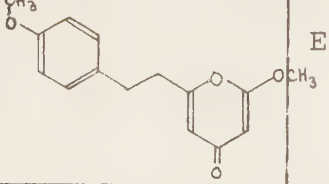
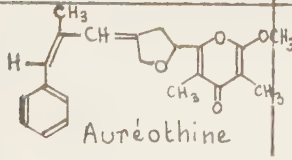
	U.V.				I.R.					
	Solv.	λ_{max} mμ	ε	Réf.	Solv.	ν max en cm^{-1} C=O	C=C Δ_3	C=C Φ	C=C Δ_5	Réf.
hydro-5,6 dihydro -7,8 méthysticine 	MeOH	285	11200	33	KBr	1710 (F)	1643 (F)	1605 (m)	1565 (F)	33
 Isoauréothine	EtOH	250 355	14800 15500	44b	Nujol	1710				44a

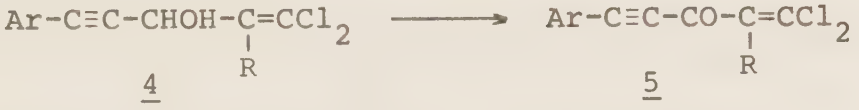
TABLEAU VI

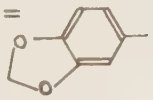
	U.V.				I.R.				
						ν max cm^{-1}			
	Solv.	λ_{max} mμ	ε	Réf.	Solv.	C=O	C=C		Réf
	EtOH	240	11220	36	$CHCl_3$	1668			36
	EtOH	240	13000	35	CH_2Cl_2	1672	1626 - 1592		35
	EtOH	240	13500	11	$CHCl_3$	1672(F)	1621(m)	1263(F)	11
	EtOH	240	2240	41d					
 8b	EtOH	276	17500		$CHCl_3$	1653(F)	1613(F) 1587(F)		
					KBr	1661(F)	1610(F) 1582(F)		
	EtOH	276	19500	11	$CHCl_3$	1675(F)	1613(F)		11
 8a	EtOH	236	20400		KBr	1680(m)	1650(F) 1602(m) 1615(F) 1585(F) 1570(F)		
		275	13440						
	EtOH	330	6310	41b					
	EtOH	345	6460	41b	Nujol	1667	1613 - 1563	1515-1408	41
	EtOH	240	17800	41b	CCl_4	1667	1639 - 1592	1497 1449 1389	41
	EtOH	235	16600	41b	CCl_4	1672	1639 - 1592	1515 1449 1393	41
 Auréothine	EtOH	257	24550	44b	Nujol	1663			44

RMN						
olvant	∂ ppm					Réf.
	CH_3	OCH_3	H_3	H_5	C_6H_5	
$CDCl_3$	2,25	?	5,49 $J_{H_3H_5}$=2Hz	6,01 $J_{H_3CH_3}$=0,8 Hz	-	37a
$CDCl_3$	-	3,95(s)	4,92(d) $J_{H_3H_5}$=2Hz	6,65(d)	7,5(m) 3H 7,8(m) 2H	
$CDCl_3$	1,9(s)	4,11(s)	-	7,05(s)	7,45(m) 3H 7,8(m) 2H	

CHAPITRE III : Partie Expérimentale

Oxydation des alcools 4 par le bioxyde de manganèse[21,22]

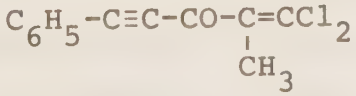


4 a Ar = C_6H_5 R = CH_3 (cf. chapitre II)
b Ar = C_6H_5 R = H (20)
c Ar =  R = H (20)

On agite pendant 6h à température ambiante l'alcool 4 en solution dans l'acétone (séchée sur carbonate de potassium et distillée) en présence de bioxyde de manganèse (séché par l'anhydride phosphorique). On essore. On rince les sels de manganèse avec de l'acétone. On obtient un résidu que l'on recristallise.

Alcool 4	Acétone	MnO_2	Poids de cétone 5 obtenue	Rendement
a 24,1g 0,1mole	600 cm^3	146g	22,5g	94%
b 22,7g 0,1 "	600 cm^3	146g	17g	74%
c 13g 0,48 "	300 cm^3	70g	12g	92%

Dichloro-1,1 méthyl-2 phényl-5 pentène-1 yne-4 one-3 : 5a



Cristaux jaunes, F (éther de pétrole) = 25°

Analyse : $C_{12}H_8OCl_2$ = 239,10

Calc.%	C 60,28	H 3,37	Cl 29,66
Tr.	60,03	3,16	29,93

Spectre U.V. (éthanol) :

λ_{max} = 225 et 302 mμ ε = 10500 et 14900 respectivement

Spectre I.R. : bandes à 2215 cm^{-1}(F) C≡C, 1650 cm^{-1}(F) C=O conj., 1615 cm^{-1}(F) 1570 cm^{-1}(F) doubles liaisons conjuguées, 1070 cm^{-1}(F), 1030 cm^{-1}(F), 912 cm^{-1}(F) 760 cm^{-1}(F) 690 cm^{-1}(F).

Spectre de RMN ($CDCl_3$)

2,1 ppm singulet 3H méthyle

7,5 ppm multiplet 5H C_6H_5

Dinitro-2,4 phénylhydrazone :

Aiguilles jaune d'or, F (chloroforme-méthanol) = 190°

Analyse : $C_{18}H_{12}O_4N_4Cl_2$ = 419,22

Calc.%	C	51,56	H	2,89	N	13,37	Cl	16,91
Tr.		51,56		2,85		13,16		17,15

Spectre U.V. (chloroforme)

λ_{max} = 389 mμ ε = 30500

Dichloro-1,1 phényl-5 pentène-1 yne-4 one-3 :

C_6H_5-C≡C-CO-CH=CCl_2 5b

Cristaux jaune clair, F(éther de pétrole) = 20°

Analyse : $C_{11}H_6OCl_2$ = 225,07

Calc.%	C	58,70	H	2,68
Tr.		58,82		2,66

Spectre U.V. (éthanol) :

λ_{max} = 227, 267 et 308 mμ

ε = 10300, 11700 et 15000 respectivement

Spectre I.R. : bandes à 2205 cm^{-1}(F) C≡C, 1655 cm^{-1}(F) C=O conj., 1615 cm^{-1}(F) et 1570 cm^{-1}(F) : doubles liaisons conjuguées, 1100 cm^{-1}(F) C-O, 758 cm^{-1}(F) et 685 cm^{-1}(m)

Spectre de RMN ($CDCl_3$)

6,78 ppm singulet 1H proton vinylique

7,5 ppm multiplet 5H phényle

Dinitro-2,4 phénylhydrazone :

Cristaux jaune orangé, F(benzène) = 217°

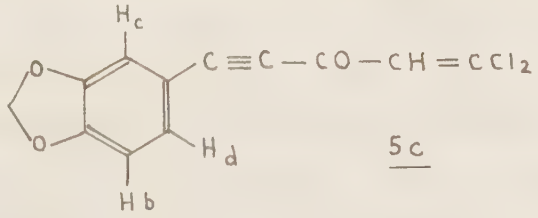
Analyse : $C_{17}H_{10}O_4N_4Cl_2$ = 405,19

Calc. %	C	50,39	H	2,49	N	13,83	Cl 17,50
Tr.		50,61		2,51		13,90	17,55

Spectre U.V. ($CHCl_3$) :

λ_{max} = 271 et 393 mμ ε= 18600 et 26600 respectivement

Dichloro-1,1(méthylènedioxy-3,4 phényl)-5 pentène-1 yne-4 one-3 :



5c

Poudre cristalline jaune sale, F(benzène-éther de pétrole) = 113°

Analyse : $C_{12}H_6O_3Cl_2$ = 269,08

Calc. %	C	53,56	H	2,24	Cl	26,35
Tr.		53,88		2,18		26,57

Spectre U.V. (éthanol) :

λ_{max} = 212, 262 et 354 mμ ε = 22100, 17200 et 14600

Spectre I.R. : bandes à 2180 cm^{-1}(F) : C≡C, 1590 cm^{-1}(F) avec épaulement à 1575 cm^{-1} : C=O et doubles liaisons, 1495 cm^{-1} : doubles liaisons du cycle aromatique.

Spectre de RMN ($CDCl_3$)

6 ppm	singulet	2H	$O-CH_2-O$
6,75ppm	singulet	2H	H du carbone 2
6,8 ppm	doublet	J_{HbHd} = 7 Hz	Hb
7,1 ppm	multiplet	2H	Hc + Hd

Nous pensons distinguer un doublet de doublet à 7,02 ppm attribuable à Hd (J_{HbHd} = 7 Hz, J_{HcHd} = 1,5 Hz)

Dinitro-2,4 phénylhydrazone :

Cristaux rouge orangé, F(benzène) = 230-231°

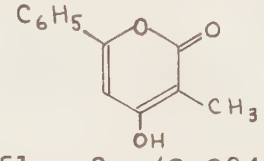
Analyse : $C_{18}H_{10}O_6N_4Cl_2$ = 449,20

Calc.%	C	48,12	H	2,24	N	12,48	Cl	15,79
Tr.		47,78		2,50		12,30		16,10

Spectre U.V. (chloroforme) :

λ_{max} = 270 et 396 mμ ε = 22800 et 30300 respectivement

Hydroxy-4 méthyl-3 phényl-6 pyrone-2



6a

On porte à reflux 2g (0,084 mole) de dichloro-1,1 méthyl-2 phényl-5 pentène-1 yne-4 one-3 5a dans 40 cm^3 de mélange acétique-chlorhydrique (cf. chapitre II, acide α-méthylcinnamique). On jette dans l'eau glacée. On extrait à l'éther et à l'acétate d'éthyle, puis la fraction acide est extraite par une solution saturée de bicarbonate de sodium. Par acidification par HCl, l'hydroxy pyrone attendue précipite. On l'essore et la recristallise dans le méthanol.

Temps de reflux	Poids de 6a obtenu	Rendement
16 h	0,126g	7,5%
20 h	0,172g	10 %
40 h	0,552g	32 %
2 jours	0,615g	36 %
3 jours	0,680g	40 %
4 jours	0,690g	40,5%

Aiguilles incolores peu solubles dans les solvants organiques. F (méthanol) = 275° (décomposition)

Analyse : $C_{12}H_{10}O_3$ = 202,2

Calc.%	C	71,28	H	4,99
Tr.		71,14		4,88

Spectre U.V. (éthanol)

λ_{max} = 237 et 327 mμ ε = 15400 et 12300 respectivement

Spectre I.R. :

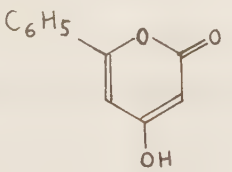
Bandes à 3425 cm^{-1} (f large) OH, 1620 cm^{-1}(F) C=C conj., 1565 cm^{-1} (F large) β-dicétone sous forme monoénol[39], 1255 cm^{-1} (m) $\gtrless$C-OH, comme les phénols, 1150 cm^{-1}(F) C-O, 770 cm^{-1}(m), 750 cm^{-1}(m) et 692 cm^{-1}(m) C=C et phényle monosubstitué.

Spectre de RMN :

(pyridine deutérée)	(DMSO deutéré)			
2,3 ppm	1,9 ppm	singulet	3H	méthyle
6,45ppm	-	"	OH	énol
6,8 ppm	6,75ppm	"	1H	H du Carbone 5
7,35ppm	7,6 ppm	multiplet	3H	} phényle
7,85ppm	7,8 ppm	"	2H	

Hydroxy-4 phényl-6 pyrone-2 :

$C_{11}H_8O_3$ = 188,17



6b

On manipule comme pour l'hydroxypyrone 6a en portant à reflux 24h la dichloro-1,1 phényl-5 pentène-1 yne-4 one-3 5b soit dans le mélange acétique-chlorhydrique, soit dans l'acide acétique pur. On extrait la phase acide par la soude 2N.

Rendement = 54%

F (méthyléthylcétone) = 241-242° (décomposition)

Spectre U.V. (éthanol)

λ_{max} = 319 mμ ε = 12500

Spectre I.R. :

Bandes à 3420 cm^{-1} (large f.) OH, 1613 cm^{-1} C=C conj., 1550 cm^{-1} (F large) β-dicétone sous forme énolique[39] ; 1258 cm^{-1} (m) : $\gtrless$C-OH comme les phénols, 1176 cm^{-1}(m) C-O, 775 cm^{-1} et 691 cm^{-1} phényle monosubstitué.

Spectre de RMN :

(pyridine deutérée)	(DMSO deutéré)			
5,85 ppm	5,5 ppm	doublet	1H	$J_{H_3H_5}$ = 2Hz H du C_3
6,85 ppm	6,8 ppm	"	1H	H du C_5
7,0 ppm	-	singulet	OH	énol
7,4 ppm	7,6 ppm	multiplet	3H	} phényle
7,9 ppm	7,9 ppm	"	2H	

La littérature indique :

(4a) F (nitrobenzène) = 245° (11) F (méthyléthylcétone) = 235-236° décomposition variable avec la vitesse de chauffage.

(14a) F = 241°5-244°5 (23) F (alcool-eau) = 246°

(12) F (éthanol) = 244-245° (15) F = 262-263°

Spectre U.V. (éthanol) :

(5a) λ_{max} = 212 et 316 mμ

(12) " = 233 et 318 mμ, ε = 15500 et 12600 respectivement

(11) " = 317 mμ ε = 12900

Spectre I.R.

(14a) (KBr) : 3300 cm^{-1} (large), 2565 cm^{-1} (large)
1613, 1550, 1429, 1258, 1227, 1176, 813, 775 et 692 cm^{-1}

(12) (nujol) : 1639 et 1613 cm^{-1}

(11) (nujol) : 1639 cm^{-1} (F) et 1266 cm^{-1} (F)

Chloro-4 phényl-4 butène-3 one-2 : $C_6H_5-\underset{\underset{Cl}{|}}{C}=CH-CO-CH_3$ 9

$C_{10}H_9OCl$ = 180,5

La phase neutre de la manipulation ci-dessus est séchée sur sulfate de magnésium anhydre. Après évaporation du solvant, le résidu (3,03g à partir de 10,15g(0,051 mole) de cétone 5b soit un rendement de 36%) montre une tache prépondérante par chromatographie sur couche mince de silice et élution par le mélange benzène-acétate d'éthyle 40% (Rf = 0,67).

On distille sous pression réduite, Eb_{50mm} = 178-180°, $n_D^{21°}$ = 1,5910, c'est un liquide jaune qui cristallise dans la carboglace et fond à une température inférieure à 0°. Il est peu stable, il rougit et brunit rapidement.

Spectre U.V. (éthanol)

λ_{max} = 220 mμ et 280 mμ, ε= 8250 et 14550 respectivement

Spectre I.R. : bandes à 1695 cm^{-1} (F) C=O conj., 1660 cm^{-1} (F), 1588 cm^{-1} (F) et 1572 cm^{-1} (F) C=C conj., 757 cm^{-1} (F) et 687 cm^{-1} (F) : phényle monosubstitué.

La littérature indique :

(25) Eb_{7mm} = 127-129° n_D^{18} = 1,5890

(26) Eb_{10mm} = 137-138° n_D^{20} = 1,5930

Semi-carbazone :

F(éthanol) = 188° (tube capillaire, décomposition), 205° (Kofler). Jaunit à l'air et à la lumière.

Analyse : $C_{11}H_{12}ON_3Cl$ = 237,69

Calc.%	C	55,58	H	5,09	N	17,68	Cl 14,92
Tr.		55,46		5,16		17,65	14,90

Spectre U.V. (éthanol)

λ_{max} = 227, 299 mμ ε = 11300 et 26760 respectivement

La littérature[26] indique : F (éthanol) = 180°5-181°

Dinitro-2,4 phénylhydrazone :

Poudre cristalline rouge

F($CHCl_3$) = 184-187° (décomposition, tube capillaire), 197° (Kofler)

Analyse : $C_{16}H_{13}O_4N_4Cl$ = 360,75

Calc.%	C	53,27	H	3,63	N	15,53	Cl 9,83
Tr.		53,39		3,61		15,52	10,14

Spectre U.V. ($CHCl_3$) :

λ_{max} = 298 et 390 mμ ε = 11370 et 30335 respectivement

La littérature indique :

[25] F = 185°

[26] F (éthanol) = 194-195°

Etude du comportement de la dichloro-1,1 (méthylènedioxy-3,4 phényl)-5 pentène-1 yne-4 one-3 5c dans différents milieux acétiques :

On utilise 1g (0,0037 mole) de cétone 5c. On porte à reflux. Au bout d'un certain temps on jette dans l'eau glacée. On extrait à l'éther (l'hydroxy-4 pipéronyl-6 pyrone-2 6c attendue quoique peu soluble dans l'éther, s'y dissout grâce à la présence de l'acide acétique). On extrait par la soude 2N.

La fraction neutre étherée est séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après évaporation du solvant, on recueille la méthylènedioxy-3,4 acétophénone 11 .

On neutralise la solution basique par HCl en refroidissant.

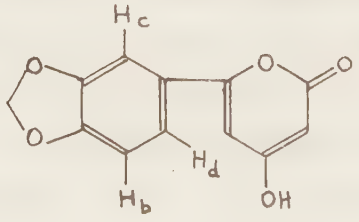
On laisse reposer au réfrigérateur puis on essore le précipité. Après séchage à l'air, on le lave à l'éther :

- la fraction insoluble dans l'éther est constituée par l'hydroxypyrone 6c
- la fraction soluble dans l'éther par la méthylènedioxy-3,4 benzoylacétone 10 que l'on recueille après évaporation du solvant.

Les composés 6c, 10 et 11 seront décrits plus loin.

Milieu réactionnel			Temps de reflux	Produits obtenus					
				Solubles dans NaOH 2N				Neutre	
CH_3COOH en vol.	HCl en vol.	H_2O en vol.		Sol. ds l'éther 10		Insol. ds l'éther 6c		11	
				Poids	Rdt	Poids	Rdt	Poids	Rdt
20	1	0,5	26h	0,480g	63%			0,170g	28%
73	0,8	0,8	16h	0,452g	59%	0,070g	8%	0,150g	25%
100	0	1,2	6h			0,088g	10%	mélange comportant de la cétone de départ 5c λ_{max} = 262mμ	
100	0	1,2	20h			0,495g	57%	0,183	30%

Hydroxy-4 (méthylènedioxy-3,4 phényl)-6 pyrone-2 : 6c



$C_{12}H_8O_5$ = 232,18

Poudre microcristalline, F(méthyléthylcétone) = 270-275°
(bloc Maquenne)

Spectre U.V. (éthanol)

λ_{max} = 337 mμ ε = 17350

Spectre I.R. :

Bandes à 3420 cm^{-1} (large f.) OH, 1720 cm^{-1}(F) C=O, 1640 cm^{-1} (F), 1610 cm^{-1}(F), 1570 cm^{-1}(F) doubles liaisons conjuguées.

Spectre de RMN (pyridine deutérée)

5,8 ppm	doublet	1H	H du carbone 3	J_{H_3,H_5} = 2 Hz
6,02ppm	singulet	2H	$O-CH_2-O$	
6,78ppm	doublet	1H	H du carbone 5	J_{H_3,H_5} = 2 Hz
6,9 ppm	doublet	1H	H_b	J_{H_b,H_d} = 9 Hz
7,6 ppm	multiplet	2H	$H_c + H_d$	

La littérature indique :

(12) F(éthanol) = 255-257° (microplatine chauffante de Kofler)

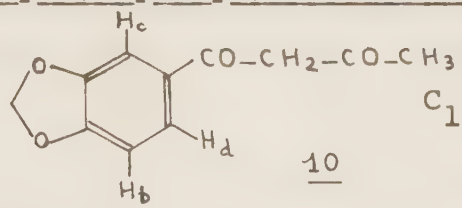
(7c) F(éthanol) = 255-257°

(12) Spectre U.V.(éthanol) : λ_{max} = 336 mμ ε = 17800

Spectre I.R.(nujol) : bandes à 1712, 1613 et 1567 cm^{-1}

(7c) Spectre I.R. : superposable avec le nôtre.

(Méthylènedioxy-3,4 phényl)-1 butanedione-1,3 :



10

$C_{11}H_{10}O_4$ = 206,19

Aiguilles incolores, F(éthanol-eau) = 91-92°

Spectre U.V.(éthanol) :

λ_{max} = 235 mμ et 333 mμ, ε = 11500 et 17900 respectivement

Spectre I.R. : bandes à 3400 cm^{-1}(f large) OH énolique, 1600 cm^{-1}(F large) : β-dicétone sous forme monoénolique(39), 1502 cm^{-1}(F), 1270 cm^{-1}(F), 1235 cm^{-1}(F) et 1035 cm^{-1}(F).

Spectre de RMN ($CDCl_3$) :

2,15 ppm	singulet	3H	CH_3	forme énolique	85%
2,27 ppm	"		"	dicétonique	15%
4 ppm	"	13% 2H	CH_2	"	13%

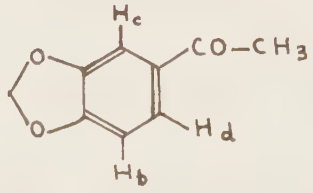
6 ppm	singulet	} 2H	$O-CH_2-O$ des 2 formes	
6,03ppm	"			
6,8 ppm	doublet	1H	H_b	$J_{H_bH_d}$ = 8 Hz
7,4 ppm	multiplet	2H	$H_c + H_d$	
16 ppm	singulet	82% 1H	OH énolique 82%	

La littérature indique :
(30) F(eau-éthanol) = (12) F(éthanol) = 91-92°

Spectre U.V. (éthanol) :
(30) λ_{max} = 238,5 et 335 mμ ε = 10480 et 19500 respectivement
(12) λ_{max} = 331 mμ ε = 20900

Spectre I.R. (chloroforme)
(30) 1724 cm^{-1} (f) 1613 cm^{-1} (F large)
(12) 1603 cm^{-1}

Méthylènedioxy-3,4 acétophénone :



11

F(eau) = 83-84°, Aiguilles incolores d'odeur forte

Analyse : $C_9H_8O_3$ = 164,15

Calc. %	C	65,85	H	4,91
Tr.		65,91		5,01

Spectre U.V. (éthanol) :
λ_{max} = 229, 272 et 308 mμ, ε = 14120, 5472 et 6020 respectivement

Spectre I.R. :
Bandes à 1650 cm^{-1} (F) C=O, 1590 cm^{-1} (F) C=C conj.

Spectre de RMN ($CDCl_3$)

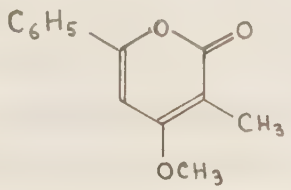
6,52 ppm	singulet	3H	méthyle	
6,02 ppm	"	2H	$O-CH_2-O$	
6,83 ppm	doublet	1H	H_b	J_{H_b,H_d} = 8 Hz
7,4-7,6 ppm	multiplet	2H	$H_c + H_d$	

La littérature indique :
(30) F(eau) = 87-88° (12) = 83-85° (40) F(eau-éthanol)= 86°

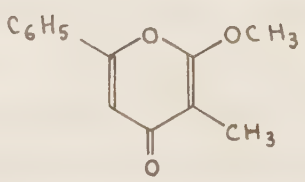
Spectre U.V. (hexane)
(40) λ_{max} = 224-227 mμ ε = 19800
λ_{max} = 270 et 299 mμ, ε= 8060 et 7160 respectivement

Spectre I.R. ($CHCl_3$) : bande large (F) : 1613 cm^{-1} (30)
Spectre I.R. (nujol) : 1661 cm^{-1}, 1608 cm^{-1} (12)

Méthoxy-4 méthyl-3 phényl-6 pyrone-2 et méthoxy-2 méthyl-3 phényl-6 pyrone-4



7 a



8 a

Par agitation magnétique on met en suspension 1,01 g (0,005 mole) d'hydroxy-4 méthyl-3 phényl-6 pyrone-2 6a dans 100 cm^3 d'éther anhydre. A température ambiante on ajoute en 5 fois à 1 h d'intervalle la solution étherée de diazométhane préparée à partir de 4g de nitrosométhylurée (32). On agite 24h puis on laisse évaporer l'éther et le diazométhane en excès sous la hotte. On sépare l'hydroxypyrone 6a n'ayant pas réagi par dissolution dans la soude 2N. On obtient 0,830 g de méthoxypyrones 7a + 8a, Rendement = 77%.

Poudre cristalline incolore, F(acétate d'éthyle) = 159°

Analyse : $C_{13}H_{12}O_3$ = 216,23

Calc. %	C	72,21	H	5,59
Tr.		72,28		5,64

Chromatographie sur couche mince de silice :
Elution par le mélange benzène-acétate d'éthyle 40%

7a Rf = 0,54
8a Rf = 0,19

Chromatographie préparative : sur une plaque de verre de 20 x 20 cm, on étale une suspension de 12,5g de silice PF 254 Merck dans 30 cm^3 d'eau distillée. Après séchage, on charge la

plaque sur toute sa largeur avec une solution chloroformique saturée des méthoxypyrones pour qu'il y ait suffisamment de γ pyrone. On élue par le mélange benzène-acétate d'éthyle 40%. Les portions de silice repérées à l'aide d'une lampe U.V., chargées d'α ou de γ pyrone sont extraites par de l'éthanol bouillant. Après évaporation du solvant on obtient :

32 mg de 7a et 22 mg de 8a

7a F(benzène-éther de pétrole) = 159°

Spectre U.V. (éthanol)

$\lambda_{épaulement}$ = 228 mμ ε = 16600

λ_{max} = 238 et 334 mμ ε = 18100 et 14350 respectivement

Spectre I.R. : bandes à 1685 cm^{-1}(F) C=O, 1635 cm^{-1}(m), 1580 cm^{-1}(f) et 1552 cm^{-1}(F) : doubles liaisons, 1170 cm^{-1}(F) : C-O, 765 cm^{-1}(m), 750 cm^{-1}(m) et 690 cm^{-1}(m)

8a F(benzène-éther de pétrole) = 123°

Spectre U.V. (éthanol) :

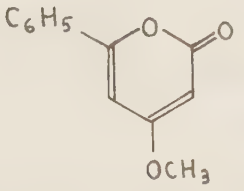
λ_{max} = 236 et 275 mμ, ε = 20400 et 13450 respectivement

Spectre I.R. : bandes à 1680 cm^{-1}(m) C=O, 1650 cm^{-1}(F), 1615 cm^{-1}(F), 1602 cm^{-1}(m), 1585 cm^{-1}(F) et 1570 cm^{-1}(F) : doubles liaisons, 1170 cm^{-1}(F) C-O, 770 cm^{-1}(m), 740 cm^{-1}(m) et 692 cm^{-1}(m)

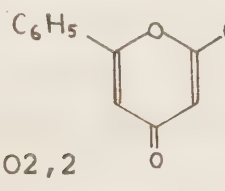
Le spectre de RMN ($CDCl_3$) a été effectué sur un échantillon brut du mélange recristallisé une fois dans l'acétate d'éthyle

1,9 ppm	singulet } 3H	CH_3 sur le carbone 3	8a
1,97 ppm	"	" " "	7a
3,98 ppm	" 92% de 3H	OCH_3 de 7a	
4,11 ppm	" 8% de 3H	OCH_3 de 8a	
6,7 ppm	" 92% de 1H	H du carbone 5	7a
7,05 ppm	" 8% de 1H	" " "	8a
7,45 ppm	multiplet 3H		
7,8 ppm	" 2H } Phényle		

Méthoxy-4 phényl-6 pyrone-2 et méthoxy-2 phényl-6 pyrone-4



7b



8b

$C_{12}H_{10}O_3$ = 202,2

La méthylation de l'hydroxy-4 phényl-6 pyrone-2 6b est conduite comme ci-dessus.

Rendement = 78%

Les pyrones 7b et 8b sont séparées par chromatographie sur colonne d'alumine selon la méthode décrite par Herbst, Mors, Gottlieb et Djerassi[11].

7b F(cyclohexane) = 130° non abaissé par mélange avec un échantillon authentique aimablement fourni par Monsieur le Professeur Djerassi.

Spectre U.V. (éthanol) :

λ_{max} = 220, 234 et 314 mμ, ε = 15250, 14400, 13370 respectivement

Spectre I.R. (chloroforme) :

Bandes à 1712 cm^{-1}(F) C=O, avec épaulement à 1695 cm^{-1}, 1639 cm^{-1}(m), 1580 cm^{-1}(f) et 1563 cm^{-1}(m) : doubles liaisons conjuguées.

La littérature[11] indique :

F(cyclohexane) = 129°5-131°5

Spectre U.V. (éthanol)

λ_{max} = 314 mμ, ε= 13500

Spectre I.R. ($CHCl_3$) : 1706 cm^{-1}(F), 1639 cm^{-1}(F), 1563 cm^{-1}(F)

8b F(benzène-éther de pétrole) = 91° puis 111° (Kofler) non abaissé par mélange avec un échantillon authentique aimablement envoyé par Monsieur le Professeur Djerassi.

Spectre U.V. (éthanol) :

λ_{max} = 276 mμ ε = 17500

Spectre I.R. ($CHCl_3$) :

Bandes à 1653 cm^{-1}(F) C=O, 1613 cm^{-1}(F) et 1587 cm^{-1}(F) doubles liaisons conjuguées.

Spectre I.R. (KBr) :

Bandes à 1661 cm^{-1}(F) C=O, 1610 cm^{-1}(F) et 1582 cm^{-1}(F)

doubles liaisons conjuguées, 772 cm^{-1}(F) et 685 cm^{-1}(F) : phényle monosubstitué.

La littérature [11] indique :

F(éther isopropylique) = 112°5-114°5

Spectre U.V. (éthanol) :

λ_{max} = 276 mμ ε = 19500

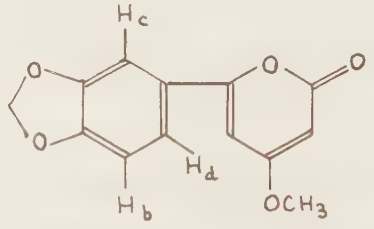
Spectre I.R. ($CHCl_3$) : 1675 cm^{-1}(F), 1613 cm^{-1}(F)

Le spectre de RMN ($CDCl_3$) est effectué sur un échantillon brut recristallisé une fois dans l'éther de pétrole

3,85 ppm	singulet	86% de 3H	OCH_3 de 7b
3,95 ppm	"	14% de 3H	" 8b
4,92 ppm	doublet	10% de 1H	H du carbone 3 de 8b $J_{H_3H_5}$ = 2Hz
5,55 ppm	"	90% de 1H	H " 3 de 7b
6,42 ppm	"	86% de 1H	H du carbone 5 de 7b $J_{H_3H_5}$ = 2Hz
6,65 ppm	"	14% de 1H	H " 5 de 8b
7,5 ppm	multiplet	3H	} Phényle
7,8 ppm	"	2H	

Méthoxy-4 paracotoïne

$C_{13}H_{10}O_5$ = 246,21



7c

La méthylation de l'hydroxy-4(méthylènedioxy-3,4 phényl)-6 pyrone-2 6c est conduite comme plus haut.

Rendement = 85%

F(éthanol) = 220-222° sans abaissement par mélange avec un échantillon authentique aimablement envoyé par Monsieur le Professeur Djerassi [30].

Chromatographie sur couche mince de silice : par élution par l'acétate d'éthyle du produit brut de méthylation, nous observons une tache très allongée correspondant à la méthoxy-4 paracotoïne (Rf = 0,5 environ) et des impuretés sans maximum d'absorption U.V.

Spectre U.V. (éthanol) :

λ_{max} = 337 mμ ε = 12600

Spectre I.R. ($CHCl_3$) : bandes à 1724 cm^{-1}(F) C=O, 1639 cm^{-1}(m) 1613 cm^{-1}(épaulement), 1558 cm^{-1}(F) : doubles liaisons.

Spectre de RMN ($CDCl_3$)

3,92 ppm	singulet	3H	OCH_3	
5,5 ppm	doublet	1H	H du carbone 3	$J_{H_3H_5}$ = 2 Hz
6,1 ppm	singulet	2H	$O-CH_2-O$	
6,3 ppm	doublet	1H	H du carbone 5	" "
6,85 ppm	doublet	1H	H_b	J_{H_b,H_d} = 8 Hz
7,3 ppm	multiplet	2H	$H_c + H_d$	

La littérature indique :

(30) F(éthanol) = 222-224° (12) F(méthanol) = 221-222°

Spectre U.V. (éthanol) :

(30) λ_{max} = 336 mμ ε = 9550

(12) λ_{max} = 336 mμ ε = 13200

Spectre I.R. (nujol)

(30) bandes à 1739 cm^{-1}, 1656 cm^{-1}, 1634 cm^{-1}, 1567 cm^{-1}

(12) bandes à 1724 cm^{-1}, 1639 cm^{-1}, 1621 cm^{-1}(épaulement), et 1560 cm^{-1}.

CHAPITRE III : Bibliographie

1 - W.B. Mors, M.T. Magalhaes et O.R. Gottlieb, Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, Springer Verlag Vienne, 1962, 20, 131

2 - F. Keller et M.W. Klohs, Lloydia, 1963, 26, 1

3 - C. Mentzer, Thèse de Sciences Naturelles, Paris, 1947
C. Mentzer, D. Molho et P. Vercier, Bull. Soc. Chim., 1949, 16, 749
G. Urbain et C. Mentzer, Bull. Soc. Chim., 1944, 11, 173
P. Vercier, D. Molho et C. Mentzer, Bull. Soc. Chim., 1950, 17, 1248

4 - a) E. Ziegler et H. Junek, Monatsh, 1958, 89, 323 et 678
b) E. Ziegler et E. Nölken, Monatsh, 1958, 89, 391

5 - a) C. Goetschel et C. Mentzer, Bull. Soc. Chim., 1962, 365
b) G. Kersaint, C. Goetschel et C. Mentzer, Bull. Soc. Chim., 1963, 1966

6 - T. Kappe et H. Schmidt, Tetrahedron letters, 1970, 58, 5105

7 - a) A. Lefeuvre et C. Mentzer, C.R. Acad. Sci., 1963, 256,2316
b) A. Lefeuvre et C. Mentzer, Bull. Soc. Chim., 1964, 623
c) A. Lefeuvre, Thèse Ingénieur-Docteur, Paris, 1965

8 - K.H. Boltze et K.H. Heidenbluth, Chem. Ber., 1958, 2849

9 - J.N. Collie, J. Chem. Soc., 1891, 59, 179, 609 et 617

10 - F. Arndt et P. Nachtweg, Chem. Ber., 1924, 57, 1489
F. Arndt, B. Eistert, H. Scholz et E. Aron, Chem. Ber., 1936, 69, 2373

11 - D. Herbst, W.B. Mors, O.R. Gottlieb et C. Djerassi, J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 2427

12 - A. Resplandy, Bull. Soc. Chim., 1962, 1332

13 - W. Borsche et C.K. Bodenstein, Chem. Ber., 1929, 62, 2519

14 - a) C.R. Hauser et T.M. Harris, J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 6360
b) J.F. Wolfe, T.M. Harris et C.R. Hauser, J. Org. Chem., 1964, 29,3249
c) T.M. Harris et C.M. Harris, J. Org. Chem., 1966, 31, 1032

15 - I. Fleming et J. Harley-Mason, J. Chem. Soc., 1963, 4778
16 - A. Padwa et R. Hartman, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 3759
17 - A. Roedig, H.G. Kleppe et G. Maerkl, Chem. Ber., 1962, 95, 1245
18 - R.L. Edwards et D.V. Wilson, J. Chem. Soc., 1961, 5003
19 - J. Pilard, Thèse Ingénieur-Docteur, Paris, 1964
20 - M. Julia et J. Bullot, C.R. Acad. Sci., 1958, 247, 474
M. Julia et J. Bullot, Bull. Soc. Chim., 1960, 23
21 - R.M. Evans, Quat. Reviews, 1959, 13, 61
22 - K.R. Bharucha, J. Chem. Soc., 1956, 2446
23 - E. Ziegler, F. Hradetzky et M. Eder, Monatsh. Chem., 1966, 97, 1046
24 - R.A. Friedel et M. Orchin, Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds, Wiley, New York, 1951
25 - A.N. Nesmeyanov et N.K. Kochetkov, Izv. Akad. SSSR Otd. Khim. Nauk, 1949, 305; Chem. Abstr., 1949, 43, 7413
26 - V.N. Belov et G.Z. Shetzhtman, Zh. Obshch. Khim., 1953, 23, 1501; J. Gen. Chem. USSR, 1953, 23, 1571; Chem. Abstr., 1954, 48, 12025
27 - N.H. Cromwell et R.A. Wankel, J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 1320
28 - D.B. Denney et S.T. Ross, J. Org. Chem., 1962, 27, 998
29 - R.F. Hudson et P.A. Chopard, J. Org. Chem., 1963, 28, 2446
30 - W.B. Mors, O.R. Gottlieb et C. Djerassi, J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 4507
31 - M. Julia et C. Binet du Jassonneix, C.R. Acad. Sci., 1961, 253, 872
32 - F. Arndt, Org. Syntheses, 1943, Coll. Vol. 2, 165
33 - R. Hänsel, H. Rimpler et L. Langhammer, Fresenius'Zeitschrift für Analytische Chemie, 1966, 218, 346
R. Hänsel, L. Langhammer et H. Rimpler, Arch. Pharm., 1967, 300, 157
34 - T. Money, F.W. Comer, G.R.B. Webster, I.G. Wright et A.I. Scott, Tetrahedron, 1967, 23, 3435
35 - E.A. Chandross et P. Yates, Chemistry and Industry, 1960, 149

36 - Kiyoyuki Yamada, Bull. Soc. Chim. Japan, 1962, 35, 1323

37 - a) P. Beak et H. Abelson, J. Org. Chem., 1962, 27, 3715

b) P. Beak, Tetrahedron, 1964, 20, 831

38 - Varian, N.M.R. Spectra Catalog, 1962, 187

39 - R.M. Silverstein et G.C. Bassler, Identification spectrométrique des composés organiques, Ed. Masson et Gauthier-Villars, Paris, 1968, 84

40 - M.M. Byrne et N.H.P. Smith, Spectrochim. Acta, 1969, 25A, 313

41 - a) I. Chmielewska et J. Cieslak, Przemysl. Chem., 1952, 8,196

b) I. Chmielewska, J. Cieslak, K. Gorczynska, B. Kontnik et K. Pitakowska, Tetrahedron, 1958, 4, 36

c) J. Cieslak, S. Lewak et I. Chmielewska, Roczniki. Chem., 1959, 33, 349

d) J. Cieslak, S. Lewak et I. Chmielewska, Roczniki. Chem., 1960, 34, 423; Chem. Abstr., 1961, 55, 523e

42 - G.A. Olah, Y. Halpern, Y.K. Mo et G. Liang, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 3554

43 - J.U. Lowe et L.N. Ferguson, J. Org. Chem., 1965, 30, 3000

44 - a) Y. Hirita, K. Okuhara, H. Nakata, T. Naito et K. Iwadare, Nippon Kagaku Zasshi, 1957, 78, 1700; Chem. Abstr., 1960, 54, 465d

b) T. Naito, Y. Hirita, K. Okuhara et K. Iwadare, Nippon Kagaku Zasshi, 1958, 79, 374; Chem. Abstr., 1961, 55, 6461a; Nippon Kagaku Zasshi, 1960, 81, 340; Chem. Abstr., 1961, 55, 6462g

c) H. Nakata, Bull. Soc. Chim. Japan, 1960, 33, 1688 et 1693

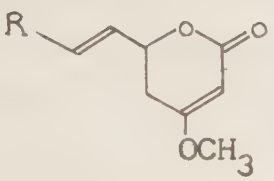
45 - M. Miyano, J. Org. Chem., 1970, 35, 246

CHAPITRE IV

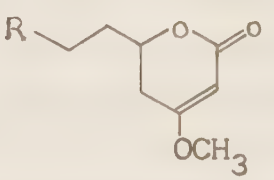
Etude du comportement en milieu acide de β,β-dichlorovinylstyrylcétones

Essais de synthèse de dihydro-5,6 hydroxy-4 pyrones-2

A côté des alcoxy-4 pyrones-2 dont nous venons de parler dans le chapitre précédent, on trouve parmi les produits naturels des dihydro-5,6 alkoxy-4 pyrones-2 douées également de propriétés pharmacologiques (1,2,3 c) Les plus intéressantes semblent être la dihydrokawaïne (4c) et la dihydrométhysticine (4b) extraites ainsi que la kawaïne (4c) et la méthysticine (4a) de la racine de Kawa (Piper methysticum) par Borsche et ses collaborateurs (4) qui en ont établi les structures vers 1930



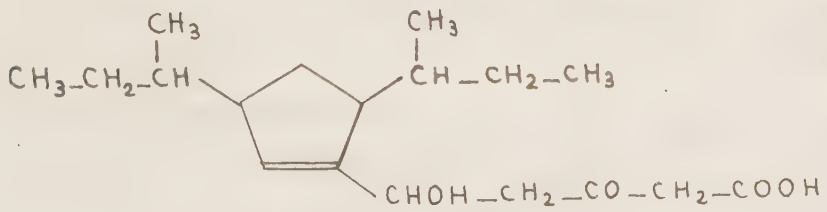
1



2

Kawaïne ..... R = phényl.... Dihydrokawaïne ou d-l marindinine
Méthysticine..R = pipéronyl.. Dihydrométhysticine

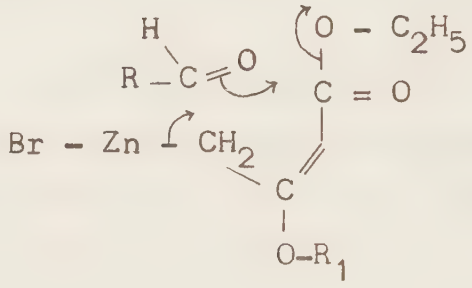
Les recherches entreprises par Kögl et de Bruin (5) dans le domaine des auxines A et B, substances stimulant la croissance des plantes, permirent la synthèse d'alcoxy-4 dihydro-5,6 pyrones-2 analogues à la lactone dérivant de l'auxine B (96).



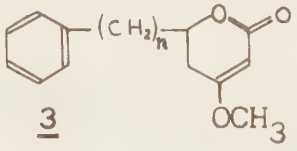
Auxine B

Le principe de cette synthèse consiste à faire une réaction de Réformatsky modifiée par Ziegler (6) entre le γ-bromo β-alcoxycrotonate

d'éthyle (7) et un aldéhyde, puis à cycliser le produit obtenu. Les produits de départ sont facilement accessibles et les rendements assez bons (40 - 60 %).

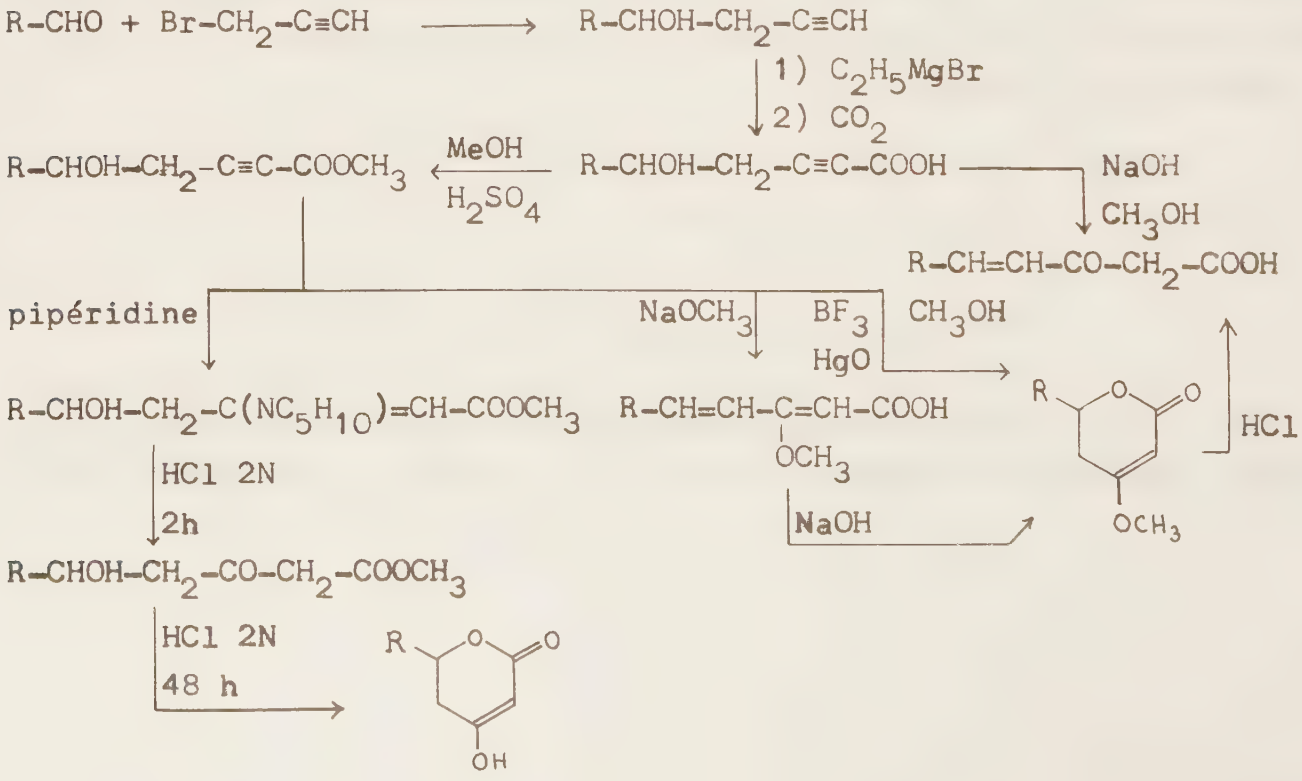


Cette méthode qui semble générale fut appliquée à la synthèse de la dihydro-5,6 hydroxy-4 phényl-6 pyrone-2 (8), de la méthysticine, de la dihydrométhysticine (9), de la kawaïne (10), de la dihydrokawaïne (11) et de composés analogues tels que 3 de façon à étudier l'influence de la longueur de la chaîne entre le cycle aromatique et le cycle δ lactonique sur l'activité fongicide (3c).



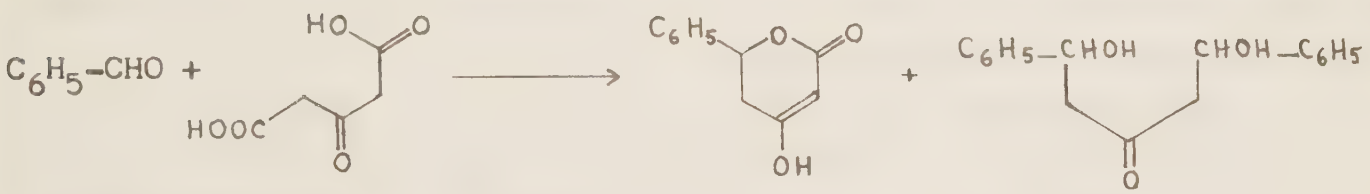
3 (n = 1, 2, 3 ou 4)

Une deuxième méthode qui utilise un alcool acétylénique a été développée par Jones, Henbest et leurs collaborateurs (12) :

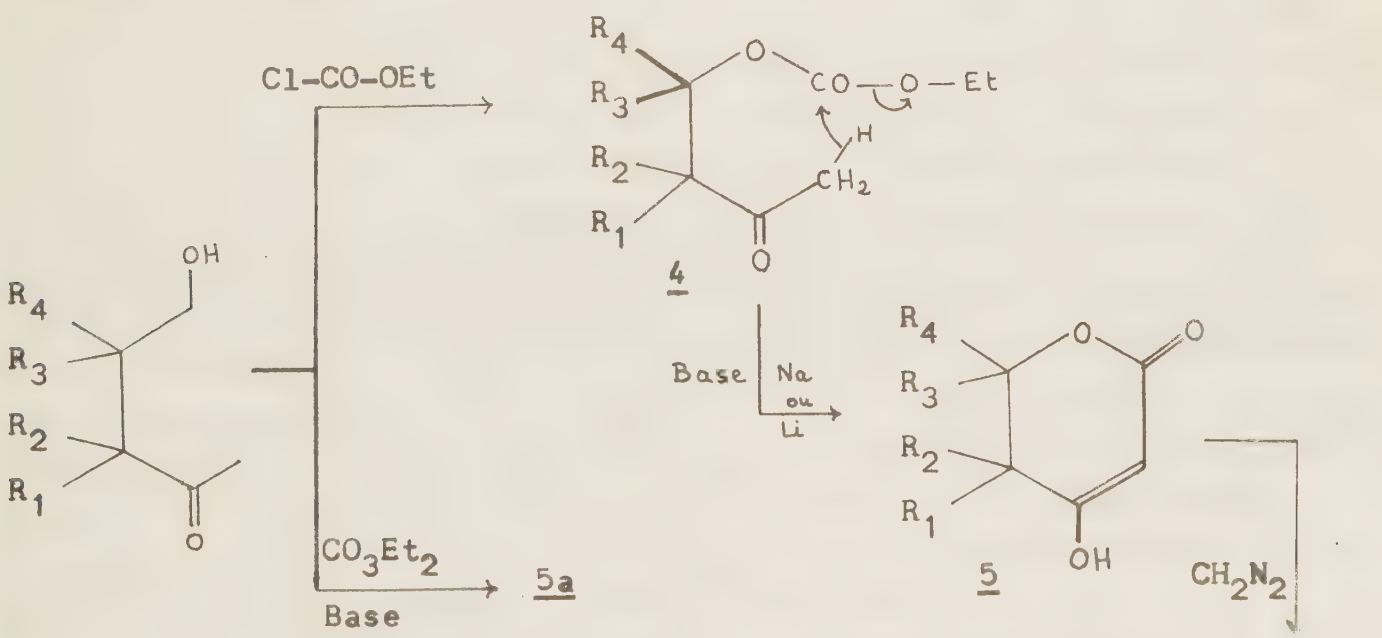


La carboxylation de l'alcool acétylénique se fait avec des rendements médiocres (30 %) et l'hétérocycle n'est souvent obtenu qu'avec des rendements inférieurs à 10 %. Cependant c'est ainsi que furent préparées les dihydro-5,6 méthoxy-4 pyrones-2 dans lesquelles R est un radical : phényle, propényle, pentaméthylène (12a), cyclopenten-1'-yle (12b), méthyle (12c), styryl (kawaïne) (12d).

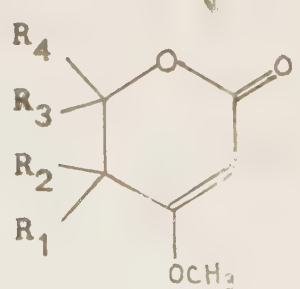
Schöpf et Thierfelder pensaient avoir préparé l'acide cinnamoylacétique $C_6H_5-CH=CH-CO-CH_2COOH$ par traitement de l'acide acétonedicarboxylique par le benzaldéhyde (13). Jones et Henbest montrèrent (12a) qu'il s'agissait en réalité de la dihydro-5,6 hydroxy-4 phényl-6 pyrone-2 obtenue avec un faible rendement à côté du diphényl-1,5 pentanediol-1,5 one-3 :



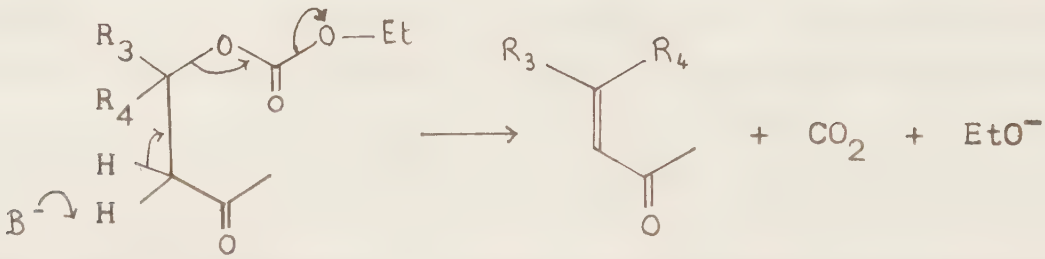
M. Julia et J. Pilard (14) ont réussi à préparer deux dihydro-5,6 hydroxy-4 pyrones-2 5a,b par cyclisation (réaction de Claisen interne) de cathylates 4 résultant de la condensation de β-cétols avec le chloroformiate d'éthyle :



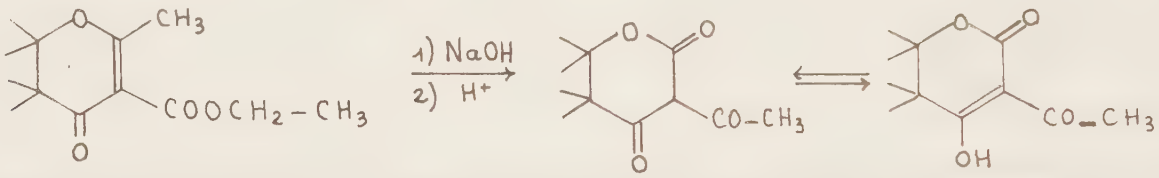
a. $R_1 = R_2 = CH_3$ $R_3 = R_4 = H$
b. $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$ $R_4 = H$
c. $R_1 = R_2 = R_3 = H$ $R_4 = C_6H_5$
d. $R_1 = R_2 = H$ $R_3 = R_4 = CH_3$



Quand les cathylates 4 portent un H en α du C=O (cathylates 4c et d) le rendement en pyrone est très faible, car la réaction suivante a lieu :



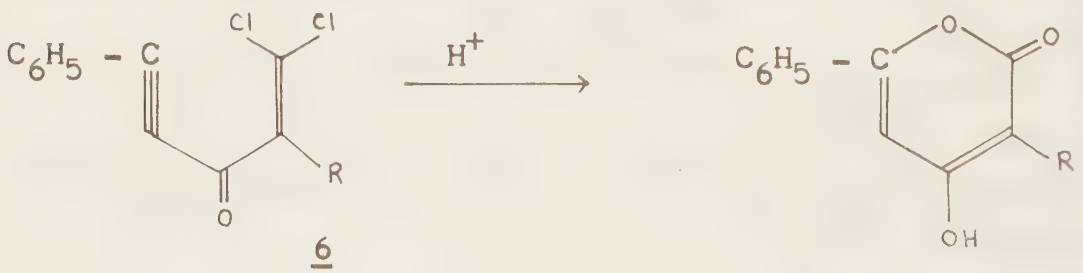
Enfin nous signalerons l'obtention d'acétyl-3 dihydro-5,6 hydroxy-4 pyrones-2 par transformation par les acides sulfurique ou paratoluènesulfonique de carbéthoxy-5 dihydro-2,3 pyrones-4 obtenues par action des chlorures d'acides crotonique, β-méthylcrotonique et tiglique sur des esters d'acides β-cétoniques (15) :



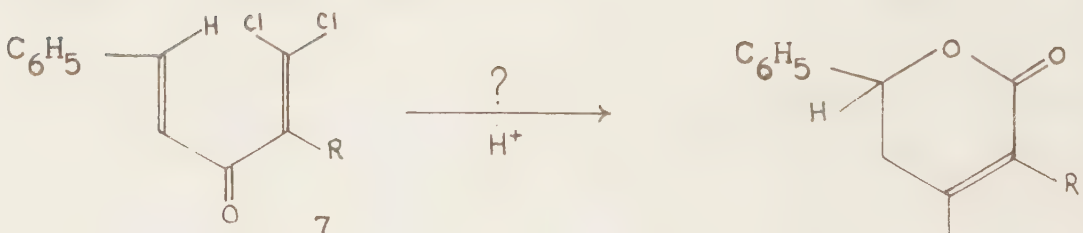
Dans ce chapitre nous avons essayé de préparer également des dihydro 5,6 hydroxy-4 pyrones-2. Notre travail se divisera en 3 parties.

. A .

Tout d'abord, nous avons pensé pouvoir préparer des dihydro-5,6 hydroxy-4 pyrones-2 en étendant aux cétones diéniques 7 la méthode de cyclisation des cétones acétyléniques exposée au chapitre III :



6



7

Pour préparer les cétones 7a (R = H) et b (R = CH_3) nous avons effectué les réactions suivantes : Friedel, deshydrohalogénation, crotonisation.

$$CH_3 - COCl + R - CH = CCl_2 \xrightarrow{AlCl_3} CH_3 - CO - CH(R) - CCl_3$$

9 a) R = H
b) R = CH_3

10a 10 b

$\downarrow H_2O$ $\downarrow CH_3COO^-$

$$C_6H_5 - CH = CH - CO - C(R) = CCl_2 \xleftarrow[HCl]{C_6H_5CHO} CH_3 - CO - C(R) = CCl_2$$

7 a,b 11 a,b

Le dichloro-1,1 propène 9b a été préparé (16) par hydrolyse alcaline du butyrchloral 8 obtenu à partir du crotonaldéhyde par addition d'acide hypochloreux, deshydratation puis addition de chlore selon la méthode de Ropp, Craig et Raaen (17) :

$$CH_3 - HCCl - CCl_2 - CHO + 2\ NaOH \longrightarrow CH_3 - CH = CCl_2 + HCOONa + NaCl$$

8 9b

Pour préparer la méthyl β,β -dichlorovinylcétone 11a, nous avons suivi la méthode décrite par M. Julia (18) qui a réalisé une réaction de Friedel entre le chlorure d'acétyle et le chlorure de vinylidène. Un simple entraînement à la vapeur d'eau suffit à deshydrohalogéner le trichloro-4,4,4 butanone-2 10a qui n'a pas été isolée. Le rendement en dichloro-4,4 butène-3 one-2 11a est excellent : 76 %. Dans les mêmes conditions par réaction du chlorure d'acétyle sur le dichloro-1,1 propène, en présence de chlorure d'aluminium, nous n'avons pratiquement pas obtenu de cétone. Scott, Sanchez, Soulen et Kundiger (19) en opérant dans le chlorure de méthylène obtiennent 17 % de trichloro-4,4,4 méthyl-3 butanone-2 10b qui donne la dichloro-4,4 méthyl-3 butène-3 one-2 11b par chauffage à 200° (Rdt = 9 %) ou par chauffage à 60° pendant 5 heures dans une solution saturée de carbonate de potassium (Rdt = 33 %).

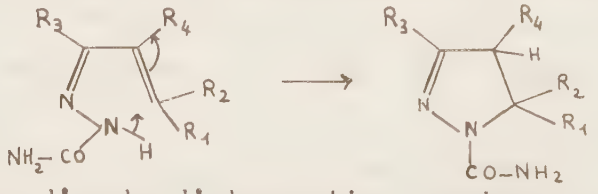
En opérant sans solvant mais avec un large excès de chlorure d'acétyle pour éviter la prise en masse et en prolongeant la réaction de Friedel

del, nous avons obtenu la trichloro-4,4,4 méthyle-3 butanone-2 10b avec un bon rendement (71 %). Elle a été caractérisée par son analyse, son spectre I.R., sa dinitro-2,4 phénylhydrazone et le spectre U.V. de celle-ci.

Puisque par réaction de l'acétate de semi-carbazide sur la cétone trichlorée 10b, nous avons préparé un composé dont l'analyse correspondait à celle de la semi-carbazone de la cétone dichlorovinylique 11b, il était logique pour deshydrohalogéner la cétone 10b de la traiter par l'acétate de potassium anhydre dans le méthanol à reflux. Nous avons obtenu ainsi la cétone 11b avec un bon rendement (75 %). Elle a été caractérisée par ses spectres U.V. et I.R., sa dinitro-2,4 phénylhydrazone et le spectre U.V. de celle-ci.

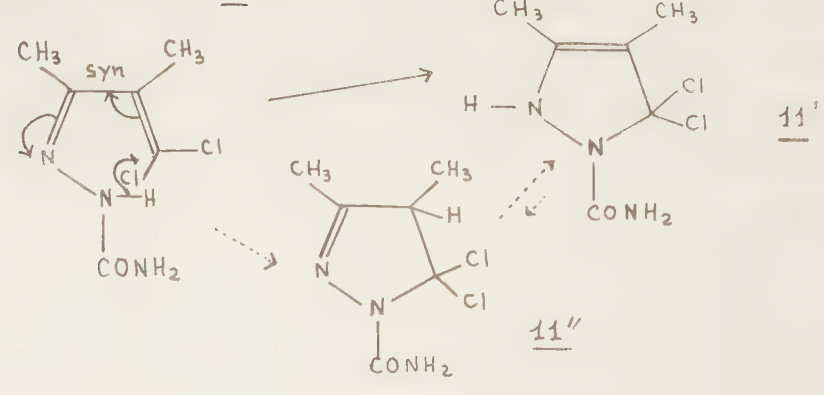
S'il y a perte d'une molécule d'acide chlorhydrique par action de l'acétate de semi-carbazide sur la cétone 10b, il ne se forme pas pour autant la semi-carbazone de la cétone 11b. Le produit obtenu répond à la même formule brute, mais le maximum d'absorption de la lumière U.V. observé à 249 mμ n'est pas celui d'une semi-carbazone d'une cétone α,β-éthylénique qui présente elle-même un maximum d'absorption à 245 mμ (ε = 4.900). Nous avons trouvé un maximum d'absorption à 275 mμ pour la semi-carbazone de la méthyl β,β-dichlorovinylcétone 11a qui absorbe elle-même à 241 mμ (ε = 12.000).

On sait que l'action de la semi-carbazide sur les cétones α,β-éthyléniques est une méthode de préparation de pyrazoline-2 carboxamides-1 (89)



dont la longueur d'onde d'absorption maximum ne montre que peu de changement par rapport à celle du dérivé carbonylé alors que celle des semi-carbazones est de 25 à 35 mμ supérieure (90).

Le spectre de R.M.N. nous permet de penser qu'il s'agit plutôt de la dichloro-5,5 diméthyl-3,4 pyrazoline-3 carboxamide-1 11' tautomère de la pyrazoline-2 11" :



car les 2 méthyles sont portés par des carbones insaturés et sont pratiquement équivalents (δ_{CH_3} = 2,03 et 2,05 ppm) et nous observons un massif étalé à 5,2 ppm correspondant aux 2 protons du groupement NH_2 et un massif à 8,2 ppm attribuable au proton de NH et non à un proton porté par un carbone saturé.

Le spectre I.R. montre des bandes à 3470 cm^{-1} (F), 1740 cm^{-1} (F), 1660 cm^{-1} (m), 1585 cm^{-1} (F) dues respectivement à NH, C=O, C=C, NH_2. Les pyrazolines-3 non substituées par des groupements aromatiques, étudiées par Jacquier et ses collaborateurs (91) présentent une bande à 1665 - 1675 cm^{-1} attribuable à la liaison C=C et absorbant la lumière U.V. vers 235 - 245 mμ .

La présence d'un méthyle a donc provoqué la cyclisation. Il est probable que la molécule de semi-carbazone porteuse du groupement méthyldichlorovinylique, encombrée dans la conformation anti adopte également la conformation syn dessinée ci-dessus, favorisant la cyclisation.

La semi-carbazone de la méthyl β,β-dichlorovinylcétone 11a dont la conformation anti des doubles liaisons est favorisée ne se cyclise pas.

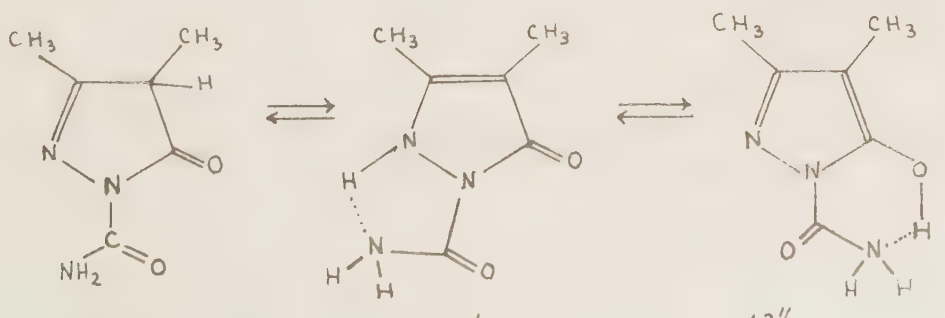
Par action de l'éthylate de sodium comme son homologue sans méthyle latéral 11a (18) et comme d'autres cétones dichlorovinyliques (20) la cétone 11b se transforme en ester β-cétonique :

$$CH_3 - CO - C(R) = CCl_2 \xrightarrow{2C_2H_5ONa} CH_3 - CO - CH(R) - COOC_2H_5$$

11 a, R = H — 12 a, b

b, R = CH_3

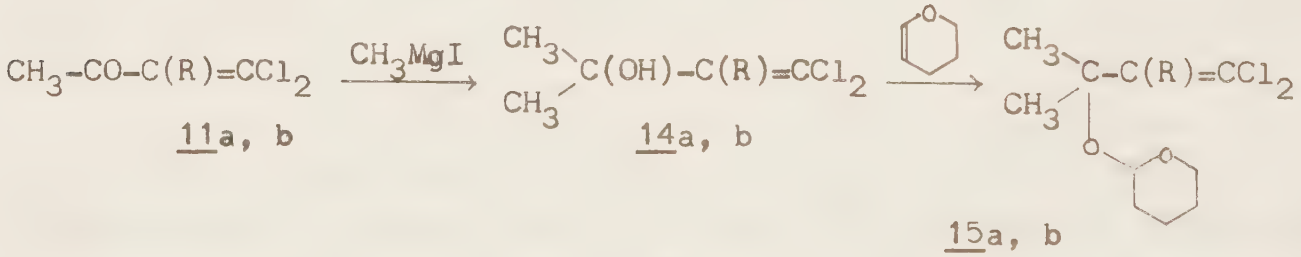
Nous avons pu ainsi préparer le méthylacétylacétate d'éthyle 12b (Rdt = 68 %) dont les constantes physiques et le spectre I.R. sont en bon accord avec la littérature (21, 22, 85) et qui a donné par condensation avec le chlorhydrate de semi-carbazide, la diméthyl-3,4 oxo-5 pyrazoline 2 carboxamide-1 13 dont le point de fusion est identique à celui de la littérature (23)



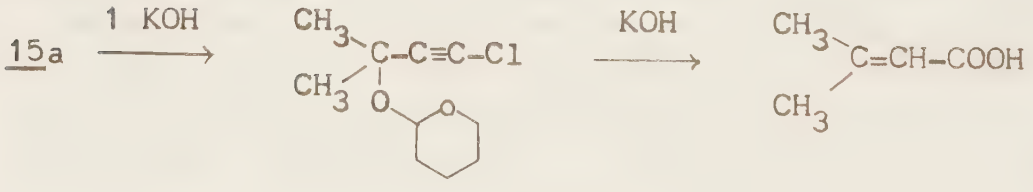
13 13' 13''

Le spectre de R.M.N. révèle que ce composé n'existe pas en solution sous la forme Δ_2 13, car les 2 méthyles sortent sous forme de singulets dans la deutéroacétone comme dans la deutéropyridine. Ces signaux vers 1,8 et 2,2 ppm sont attribuables respectivement au méthyle du carbone 4 et à celui du carbone 3, grâce aux études structurales sur les diméthyl-3,4 pyrazoline-2 ones-5 (24, 25). Il n'est pas possible de trancher entre la structure Δ_3 13' et la forme énolique hydroxy-5 pyrazole 13". A l'état solide par contre, c'est la structure Δ_2 13 qui prédomine, car le spectre I.R. montre à côté d'une bande moyenne à 1752 cm^{-1}, une bande forte à 1720 cm^{-1} dues respectivement au carbonyle du groupement carboxamide et à celui non conjugué (25) du cycle.

Par condensation avec l'iodure de méthylmagnésium, la cétone 11b comme son homologue sans méthyle 11a (26) donne un alcool tertiaire 14. Le dichloro-4,4 diméthyl-2,3 butène-3 ol-2 14b est peu stable. Il a été caractérisé par son dinitro-3,5 benzoate. Il donne par réaction avec le dihydropyranne, un éther tétrahydropyrannylé 15b caractérisé par ses constantes physiques et son analyse. A la différence de l'éther tétrahydropyrannylé 15a qui traité par la potasse méthanolique conduit à l'acide méthyl-3 crotonique, l'éther 15b ne donne pas l'acide diméthyl-2,3 crotonique. Ce résultat confirme l'hypothèse émise par M. Julia et Surzur (26) du passage par l'intermédiaire chloroacétylénique, qui ne peut se faire quand H est remplacé par CH_3 :



11a, b 14a, b 15a, b



Zakharkin et Sorokina ayant réussi avec de bons rendements la condensation de divers composés carbonylés avec la β,β-dichloroacroléine, en présence d'acide chlorhydrique gazeux (27), nous avons entrepris dans les mêmes conditions la crotonisation des cétones 11a et b avec le benzaldéhyde. Nous avons obtenu avec d'excellents rendements (81 % et 90 %) la dichloro-1,1 phényl-5 pentadiène-1,4 one-3 7a et la dichloro-1,1 méthyl-2 phényl-5 pentadiène-1,4 one-3 7b. La cétone 7a a été récemment préparée par Pochat et Levas (20b) par la même méthode, mais en chauffant à 80°. Le rendement n'est alors que de 61 %. Les cétones 7a et b ont été caractérisées par leurs analyses, leurs spectres U.V., I.R. et de R.M.N. et par leurs dinitro-2,4 phénylhydrazones et les spectres U.V. de celles-ci.

Dans le tableau I nous avons rassemblé les données spectrales concernant diverses cétones dichlorovinyliques.

Pour attribuer aux différents protons vinyliques leurs déplacements chimiques respectifs, nous avons procédé par analogie avec le spectre de R.M.N. de la benzylidéneacétone (29), C_6H_5-CH=CH-CO-CH_3, 17 dans lequel les protons vinyliques des carbones 3 et 4 donnent un doublet respectivement à 6,70 ppm et à 7,5 ppm, ce dernier partiellement sous le multiplet dû au phényle à 7,4 ppm. Le couplage entre ces protons vinyliques est égal à 16,5 Hz, valeur en bon accord avec une configuration trans.

.../...

TABLEAU I	U.V.			I.R.			RMN			
	λ_{max}^{EtOH} en mμ	ε	Ref.	Solv.	ν cm^{-1} max.	Ref.	Solv.	∂ ppm J Hz		Ref.
$CH_3-CO-CH=CCl_2$ 11 a	241	12000	18	O	1701 C=O 1575 C=C 926 C=CH 883 C-Cl	19	CCl_4	2,29(s) CH_3 6,61(s) 1H vinyl		19
$CH_3-CO-C(CH_3)=CCl_2$	245	4900		O	1706 (F) 1681 (F) 1610 1585 (m) 1575 (m) 785		CCl_4	1,98(d) J = 1 2,35(d) J = 1		19
11 b	245	4600	19	O	1706 1681 1613 1587 781	19				
$C_6H_5-CO-CH=CCl_2$	263	14300	19	O	1667 C=O 1563 C=C 937 C=CH 840 C-Cl	19	CCl_4	7,16(s) 1 H 7,33-7,57(m) 3H } C_6H_5 7,75-7,95(m) 2H }		19
$C_6H_5-CO-C(CH_3)=CCl_2$	253	13400	19	O	1675 C=O 1616 C=C 800 C-Cl	19	CCl_4	2,10(d) CH_3 J=2 7,15-8,05(m) C_6H_5		
$CH_3-CO-CH=CH-CH=CCl_2$	282	16700	28							
$CH_3-CO-CH=CH-C(CH_3)=CCl_2$	287	20200	chap. II	O	1690(m) } C=O 1670(F) } 1595(F) } C=C 1565(m) } 970(F) CH=CH trans	chap. II				

C_6H_5-CO-CH=CH-CH=CCl_2	300	11900	28						
C_6H_5-CO-CH=CH-C(CH_3)=CCl_2 (a b)	304	25200	chap. II	KBr	1660(F) C=O 1598(F) C=C 1590(F) " 1579(m) " 965(F) CH=CH trans 775(m) 685(F)	chap. II	$CDCl_3$	2,1(s) CH_3 7 (d) H_a $J_{H_aH_b}$ = 15,5 7,5(m) 3H } C_6H_5 7,9(m) 2H 7,9(d) 1H H_b $J_{H_aH_b}$ = 15,5	chap. II
C_6H_5-CH=CH-CO-CH=CCl_2 7 a	230 317	6600 18400		O	1667(m) C=O 1645(F) " 1608(F) C=C 1563(F) " 975(F) CH=CH trans 763(F) 735(F) C_6H_5 et 695(F) C_6H_5-C-Cl		$CDCl_3$	6,68(d) H_4 $J_{H_4H_5}$ = 16 6,85(s) H_2 7,4(m) C_6H_5 7,55(d) H_5	
				CCl_4	1680 } C=O 1660 } 1608(F) } C=C 1576 }		CCl_4	6,83 H_2	20b
C_6H_5-CH=CH-CO-C(CH_3)=CCl_2 7 b	227 304	9200 21900		KBr	1640(F) C=O 1615(F) C=C 1587(F) " 1570(m) " 985(F) CH=CH trans 770(F) 715(F)		$CDCl_3$	2,08(s) CH_3 6,81(d) H_4 $J_{H_4H_5}$ = 16 7,5(m) C_6H_5 7,6(d) H_5 $J_{H_4H_5}$ = 16	

Le tableau II montre l'influence plus ou moins bathochromique du groupement méthyle latéral et celle d'un maillon vinyle supplémentaire.

TABLEAU II

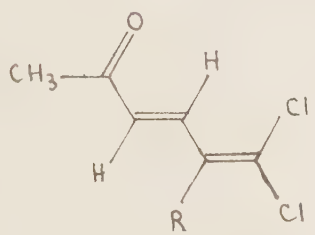
	$\lambda^{EtOH}_{max.}$ mμ	$\Delta\lambda(CH_3)$	$\Delta\lambda(CH=CH)$
(I) $CH_3-CO-CH=CCl_2$	241		
(I) $CH_3-CO-C(CH_3)=CCl_2$	245	+ 4	
(II) $C_6H_5-CO-CH=CCl_2$	263		
(II) $C_6H_5-CO-C(CH_3)=CCl_2$	253	- 10	
(III) $CH_3-CO-CH=CH-CH=CCl_2$	282		41
(III) $CH_3-CO-CH=CH-C(CH_3)=CCl_2$	287	+ 5	42
(IV) $C_6H_5-CO-CH=CH-CH=CCl_2$	300		37
(IV) $C_6H_5-CO-CH=CH-C(CH_3)=CCl_2$	304	+ 4	51
(V) $C_6H_5-CH=CH-CO-CH=CCl_2$	317		54
(V) $C_6H_5-CH=CH-CO-C(CH_3)=CCl_2$	304	- 13	51

Kundiger et ses collaborateurs (19) ont déjà démontré en étudiant les diagrammes de Van der Waals des 2 premiers couples de composés (I et II) ci-dessus que l'effet bathochromique faible et même hypsochromique ainsi que la diminution du coefficient d'extinction étaient dus à la non-coplanarité de ces systèmes insaturés quelles que soient les conformations envisagées s-cis ou s-trans.

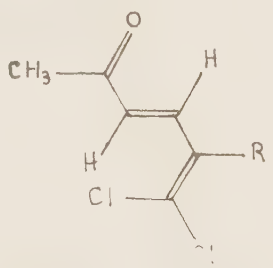
Nous étudierons les trois autres couples de molécules dans la confi-uration trans car elles présentent en I.R. des bandes d'absorption ers 975 cm^{-1} dues à la structure $H\!>\!C{=}C\!<\!^{H}$

Le simple examen des formules développées des molécules des couples II et IV, ce dernier dans la conformation la plus favorisée pour le car onyle, c'est-à-dire s-trans à cause de l'encombrement dû au phényle, ontre que l'introduction d'un groupement méthyle (R = CH_3) ne peut pro-oquer un empêchement à la coplanarité des systèmes insaturés, quelle que soit la conformation de la double liaison dichlorovinylique (s-cis ou s-trans) :

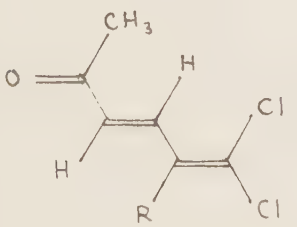
III



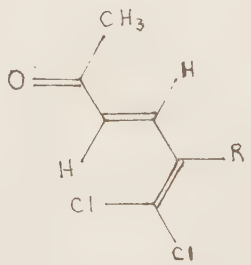
s-cis s-trans



s-cis s-cis

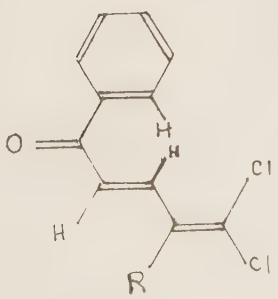


s-trans s-trans

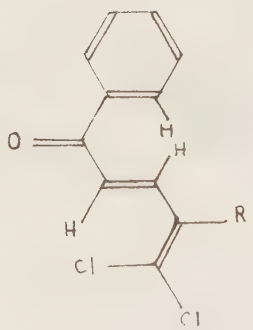


s-trans s-cis

IV



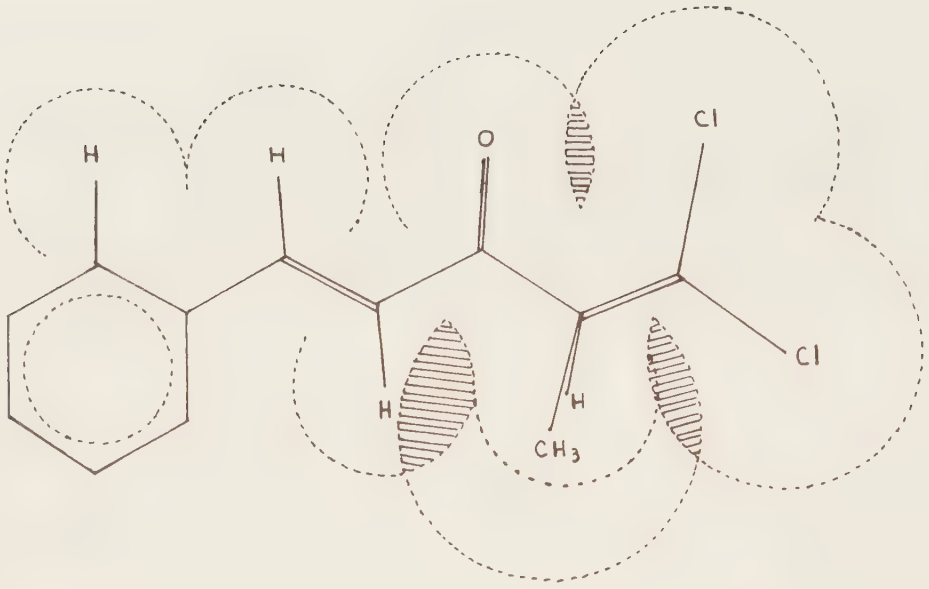
s-trans s-trans



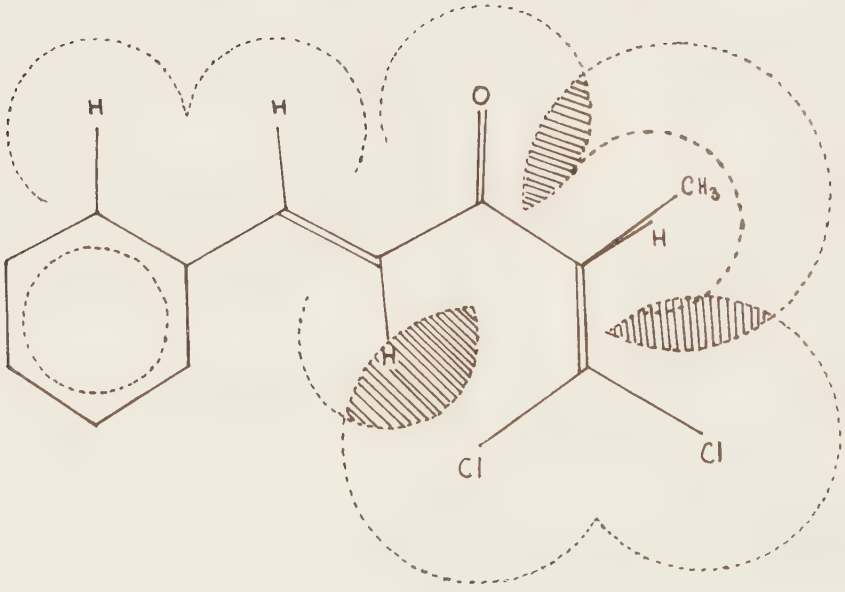
s-trans s-cis

L'effet bathochromique dû au méthyle est le même (4-5 mμ) et il y a augmentation notable du coefficient d'absorption.

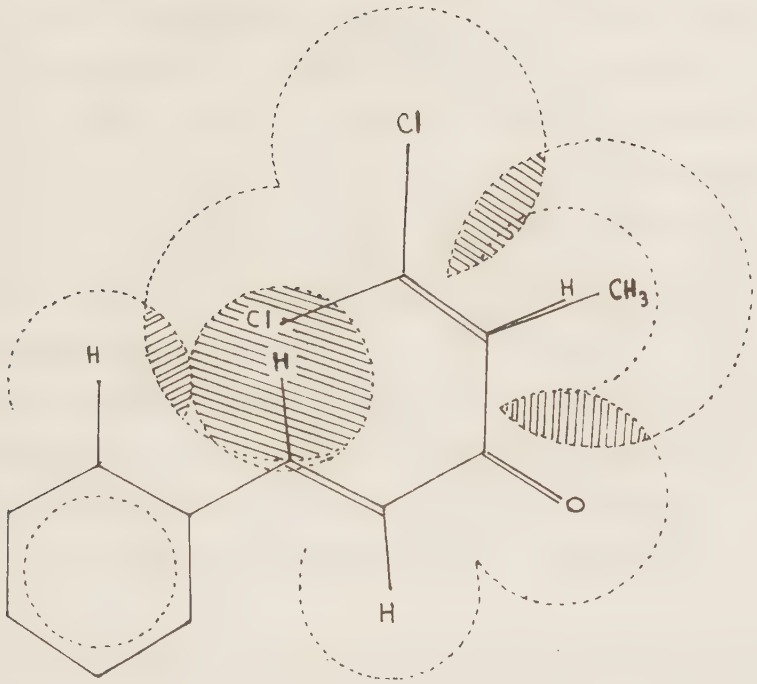
En examinant les diagrammes de Van der Waals (30) des diverses



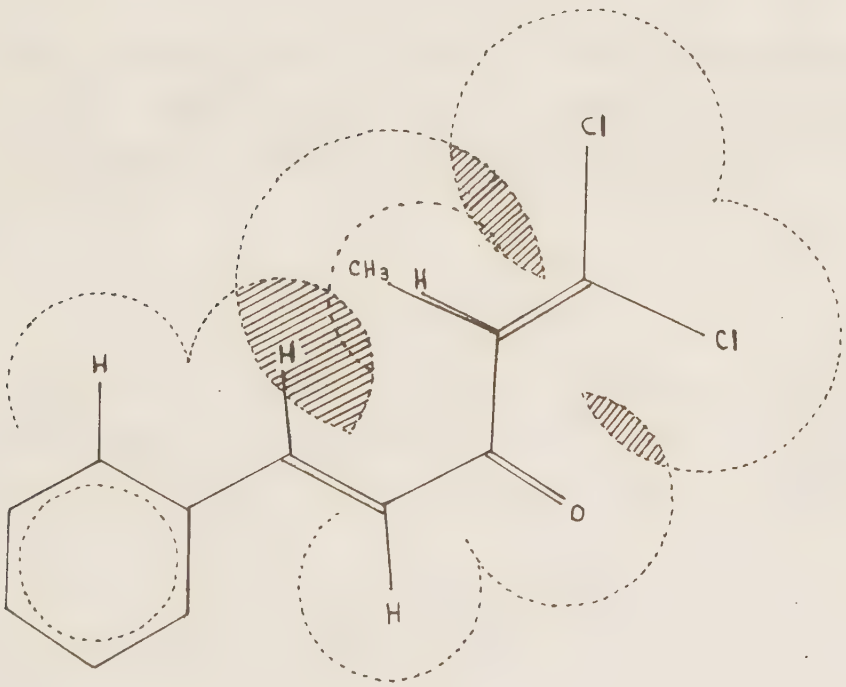
s-cis - s-cis



s-cis - s-trans



s-trans - s-trans



s-trans - s-cis

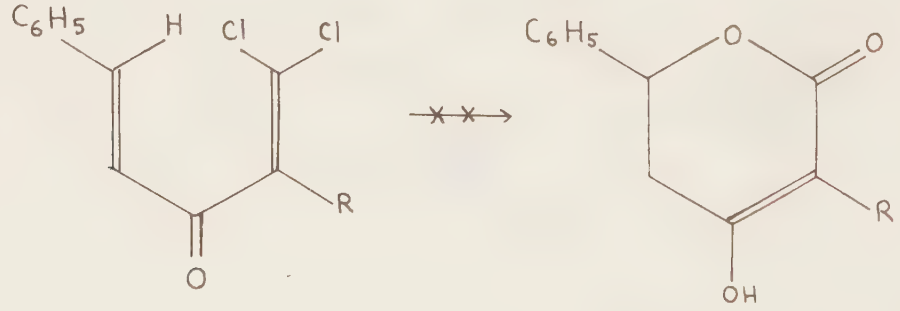
conformations des composés du couple V, nous voyons qu'il y a un empêchement à la coplanarité assez important dans les conformations s-cis-s-cis s-trans-s-cis, à cause du méthyle. Nous éliminons à priori de la comparaison les conformations s-trans-s-trans et s-cis-s-trans déjà fort défavorisées pour la cétone sans méthyle.

Cet empêchement est analogue à celui du couple II et il est normal qu'il entraîne un effet hypsochromique de même intensité (13 mμ).

Nous pouvons donc dire en conclusion de ces études que l'effet bathochromique dû au groupement méthyle dans les composés dichlorovinyliques étudiés dans ce chapitre et dans le chapitre I est de 4 à 5 mμ quand l'introduction de ce méthyle dans les molécules ne provoque pas un empêchement important à l'acquisition de la coplanarité des systèmes insaturés, auquel cas il provoque un effet hypsochromique de l'ordre de 10 mμ au moins.

Par contre, l'incrément dû à une double liaison supplémentaire dans la série des cétones dichlorovinyliques varie dans une assez large proportion (37 à 54 mμ) contrairement à ce que nous avions observé au chapitre I pour les aldéhydes dichlorovinyliques ou l'incrément est constant (34 mμ).

Nous allons maintenant étudier le comportement de ces deux cétones 7a et b dans les différents milieux acides. En aucun cas nous n'avons pu réaliser la cyclisation en dihydro-5,6 hydroxy-4 pyrones-2.



7 a, b — 16 a, b

Le tableau III résume les résultats obtenus :

TABLEAU III

Milieu acide		Produits obtenus à partir des cétones 7	
		R = H	R = CH_3
Dioxanne + H_2SO_4		7a	7b
CH_3COOH + H^+(HCl)		C_6H_5-CH=CH-CO-CH_3 Benzylidèneacétone (Rdt = 98%) 17	7b
HCOOH		Benzylidèneacétone (Rdt = 89%) 17	7b
H_2SO_4 conc.		Décomposition	Décomposition
A.P.P. (acide polyphosphorique) avec ou sans H_2SO_4 conc. en chassant HCl par un courant d'N ou en opérant sous pression réduite	θ<70°	40 à 90% 7a gommes ±	45% 7b 40% 18 composé phosphaté
	θ<75°	Décomposition Minéralisation	Décomposition Minéralisation

L'acide formique et différents milieux acétiques laissent sans changement la cétone 7b tandis que son homologue 7a (sans méthyle) est hydrolysé vraisemblablement en acide oxo-3 phényl-5 pentène-4 oïque :

$$C_6H_5\text{-CH=CH-CO-}CH_2\text{-COOH}$$

dont la décarboxylation facile [8] conduit à la benzylidèneacétone 17 :

$$C_6H_5\text{-CH=CH-CO-}CH_3 \qquad 17$$

qui a été caractérisée par ses spectres U.V. et I.R. et par sa dinitro-2,4 phénylhydrazone (31, 37b).

L'acide sulfurique concentré ne donne que des résultats décevants qui ne sont pas étonnants, car déjà en 1956 Nesmeyanov, Freidlina et Zakharkin (87) ont signalé que l'hydrolyse par l'acide sulfurique des composés aromatiques contenant le groupement dichlorovinylique est souvent accompagné d'une sulfonation nucléaire, de formation de goudrons et de minéralisation.

Dans l'acide polyphosphorique A.P.P., excellent agent de cyclodeshydratation (32), nous avons obtenu à partir de la cétone 7b un composé phosphaté 18. Dans cette réaction il semble primordial de chasser par un moyen quelconque (vide, courant d'azote) l'acide chlorhydrique qui se forme. Il est mauvais de dépasser 75°, mais il ne faut pas descendre au-dessous de 65° si l'on veut une réaction assez rapide. Sous azote en l'absence d'acide sulfurique les résultats sont sensiblement les mêmes que sous pression réduite en présence de 5 % d'acide sulfurique. Les conditions les meilleures pour un rendement de l'ordre de 40 % en phosphate 18 avec récupération d'une partie non négligeable (45 %) de cétone 7b de départ sont : 1h de traitement à 70° par l'A.P.P. contenant 5 % d'acide sulfurique en opérant sous pression réduite.

Le rendement n'est pas amélioré par prolongation du traitement dans l'A.P.P., mais l'est sensiblement quand après ce traitement on jette dans l'eau le mélange réactionnel et qu'on le laisse reposer une quinzaine d'heures avant de procéder à l'extraction. Le composé 18 est soluble dans le bicarbonate de sodium et donne un précipité jaune comme les phosphates avec le réactif nitromolybdique. Son analyse nous a permis de déterminer sa formule brute $(C_{12}H_{14}O_6PCl)_n$ (n = 1, masse moléculaire = 320,66). Deux acidités sont mesurables par dosage au pHmètre par la soude. La masse moléculaire ainsi déterminée est égale à 322, pK_1 = 2,3 et pK_2 = 6,6. Il montre un maximum d'absorption U.V. à 242 mμ (ε = 13.450) et en I.R. il présente des bandes à 3410 cm^{-1} (F) : OH, 1713 cm^{-1} (F) : C=O, 1620 cm^{-1} (F) : doubles liaisons. Il donne une dinitro-2,4 phénylhydrazone dont la formule brute est $C_{18}H_{18}O_9PN_4Cl$, en bon accord avec celle proposée plus haut pour le composé 18.

La valeur faible du maximum d'absorption U.V. (242 mμ) du produit 18 nous permet d'éliminer les enchaînements : C_6H_5-C=C-C=O ou C_6H_5CO-C=C.

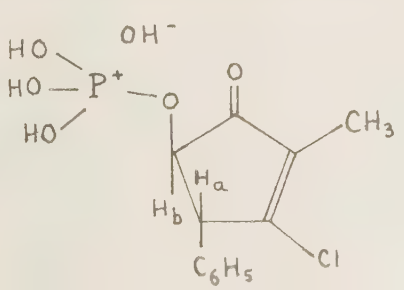
Pour progresser plus avant dans la détermination de la structure de ce composé, nous avons étudié son spectre de R.M.N. (cf. tableau VI) qui nous a permis de savoir qu'il comportait un groupement phényle, un méthyle fixé sur une double liaison, couplé, soit par un couplage allylique, soit par un couplage homoallylique (J = 2,5Hz) avec un proton Ha (δ = 4,3 ppm) également couplé avec un autre proton Hb (δ = 4,77 ppm), lié au P par la liaison P-O-C-Hb (J_{HaHb} = 11,5 Hz) :

$CH_3-\underset{|}{C}=CH_a-\underset{|}{CH_b}-O-P$ ou $CH_3-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-\underset{|}{CH_a}-\underset{|}{CH_b}-O-P$

Cette dernière valeur de couplage de l'ordre de 12 Hz est en bon accord avec les données rassemblées pour des liaisons de ce type dans un mémoire sur la R.M.N. du ^{31}P (33). Il s'agit donc d'un ester phosphorique et non pas d'un composé cristallisant avec une molécule d'acide phosphorique. Nous avons essayé de l'hydrolyser.

En milieu basique nous avons obtenu des gommes. En milieu acide cette hydrolyse est difficile et ne se fait qu'avec un rendement médiocre, même si on la prolonge. Nous avons en particulier essayé d'éliminer l'acide phosphorique à l'aide du réactif nitromolybdique Il se fait peu de produit d'hydrolyse et à la différence de l'hydrolyse chlorhydrique où l'on récupère au moins une grande partie de phosphate 18 inchangé, dans ce cas il est perdu sous forme de phosphomolybdate. Les résultats de l'hydrolyse chlorhydrique sont résumés dans le tableau IV.

Grâce à l'étude de ces produits d'hydrolyse (cf. tableaux IV et V) nous avons pu élucider la structure de ce composé phosphaté 18, montrer qu'il comporte le cycle cyclopentène-2 one et qu'il répond à la formule développée ci-dessous, d'ailleurs en parfait accord avec les spectres de R.M.N. (cf tableau VI) et U.V. (le phényle n'est conjugué ni avec le carbonyle, ni avec la double liaison.



18

La structure trans est déduite des études de Depuy, Lyons et Rodewald (34) sur les spectres de R.M.N. de cyclopentène-2 ones diversement substituées, qui ont abouti aux résultats suivants :

		J_{H_4, H_5}
H_4, H_5	cis	6,6 ± 0,3 Hz
H_4, H_5	trans	2,3 ± 0,2 Hz

Ayant trouvé J_{H_a,H_b} = 2,5 Hz, nous pensons donc qu'il s'agit de l'isomère trans. Nous retrouverons ce couplage en particulier dans le composé d'hydrolyse proprement dite : 19

$$C_{12}H_{14}O_6PCl \longrightarrow C_{12}H_{11}O_2Cl + H_3PO_4$$
$$\underline{18} \longrightarrow \underline{19} + H_3PO_4$$

La structure de ce composé 19 a été tout d'abord déterminée grâce à son analyse lui attribuant la formule brute $C_{12}H_{11}O_2Cl$ correspondant à une masse moléculaire de 222,66, confirmée par spectrographie de masse : Pic parent P : 222

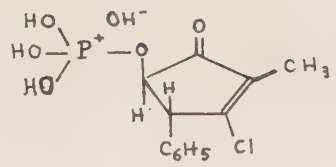
P + 2 : 224 d'intensité égale au 1/3 de celle du pic parent : Composé monochloré.

Pics de fragmentation intenses : 187 P-Cl
77 C_6H_5
90 C_6H_5-CH

Son spectre I.R. montre des bandes fortes à 3390 cm^{-1} (OH), 1715 cm^{-1} (carbonyle), 1635 cm^{-1} (doubles liaisons). Il est facile en effet d'obtenir une dinitro-2,4 phénylhydrazone ($\lambda.CHCl_3.max$ = 392 mμ), une semi-carbazone ($\lambda.EtOH.max$ = 276 mμ), un α-naphtyluréthane ($\lambda.EtOH.max$ = 283 mμ) qui réagit lui-même avec la nitro-2,4 phénylhydrazine pour donner une dinitro-2,4 phénylhydrazone ($\lambda.CHCl_3.max$ = 380 mμ), dérivé qui individualise bien les deux fonctions alcool et cétone.

Son spectre U.V. ($\lambda.EtOH.max$ = 242 mμ) prouve qu'il existe une simple conjugaison.

TABLEAU IV



18

Réactif nitromolybdique → (20%) 19 (sans récupération de 18 inchangé)

Reflux | HCl 0,5 N

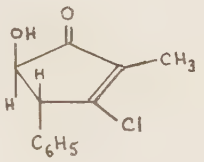
NaOH → Gommes

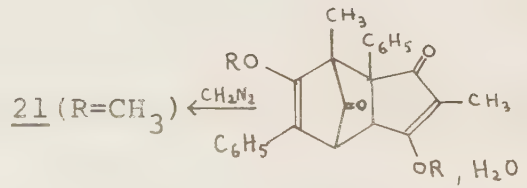
Soluble dans $NaHCO_3$
(40%) 18 inchangé

Soluble dans NaOH
Soluble dans solvants
(13-15%)

Fraction neutre
(23-25%) 19

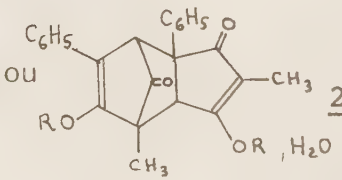
Soluble dans NaOH
Insoluble dans solvants
(4%)





21 (R=CH_3) ← CH_2N_2

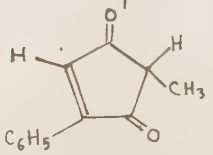
ou



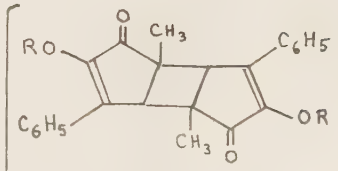
21 (R=H)

KOH, EtOH 0,5N (85%) ← | → EtONa (60%)

1) OH^-
2) H^+

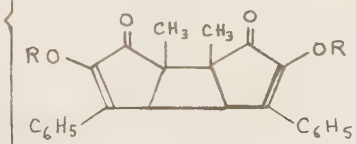


21'



A

ou



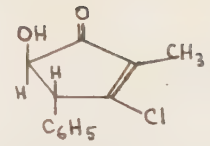
B

20 (R=H)

CH_2N_2

20 (R=CH_3)

TABLEAU V



19

→ 2,4 DNPh

→ S-C

→ α-naphtyluréthane → 2,4 DNPh

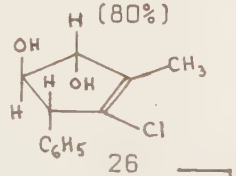
$KMnO_4$ + KOH → (80%) C_6H_5-COOH

CrO_3 + H_2SO_4 ds acétone → (98%)

$(CH_3CO)_2O$ → (89%)

→ (62%)

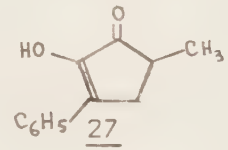
KBH_4 → (80%)



26

MeOH Zn + KI → (60%)

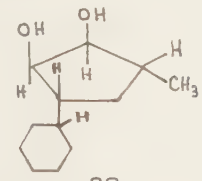
IH+CH_3COOH + P rouge → (95%)



27

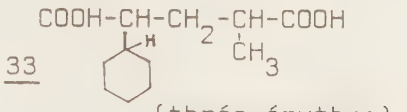
H_2/Ni Raney → 19 (inchangé)

H_2/PtAdams MeOH, HCl

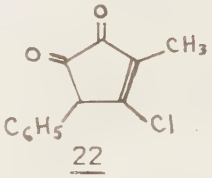


32

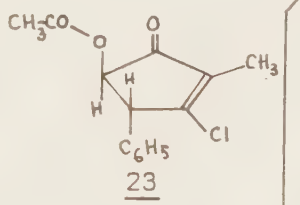
$(CH_3COO)_4Pb$



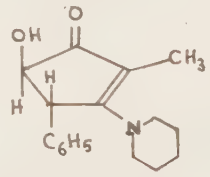
33 (thréo+érythro)



22

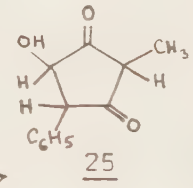


23



24 + (24%)

H_2SO_4 20% → (66%)

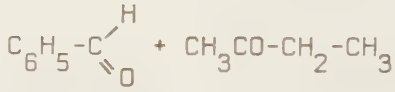


25

21 (R=H) cf. tableau IV

KOH, EtOH ⟵ EtONa → (60%) 20 cf. tableau IV

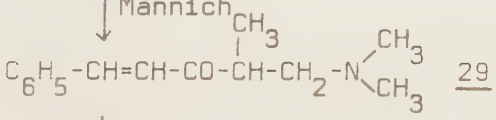
KOH, EtOH → ✗✗



OH^-

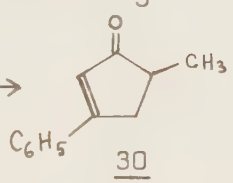
C_6H_5-CH=CH-CO-CH_2-CH_3 28

Mannich



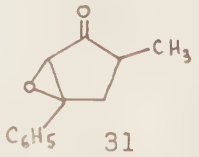
29

HCOOH, H_3PO_4



30

H_2O_2, NaOH

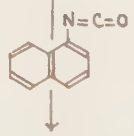


31

éthérate de BF_3

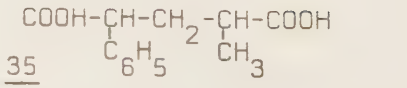
Test à IO_4H → ⊖

$(CH_3COO)_4Pb$ → Gommes



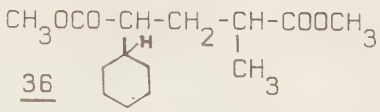
Dinaphtyluréthane

H_2, Pt Adams, MeOH, HCl



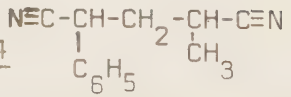
35

1) KOH 2) H^+



36

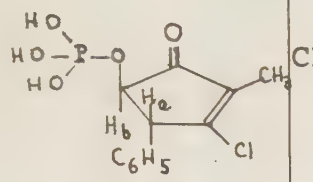
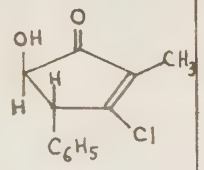
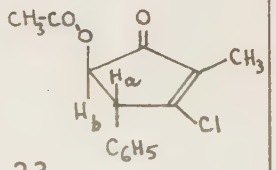
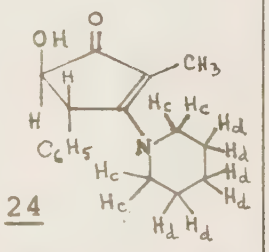
C_6H_5-CH_2-C≡N + CH_2=C(-CH_3)-C≡N → Michaël, NaCN →



34

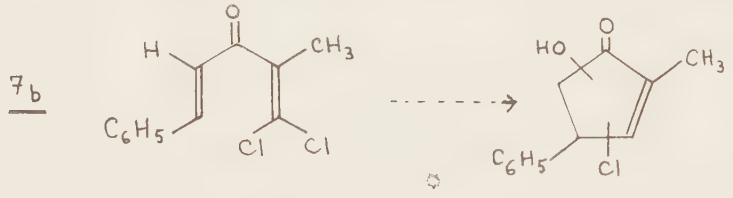
1) NaOH 2) H^+

TABLEAU VI

	Solv.	∂ ppm					J Hz
		CH_3	H_a ou H_4	H_b ou H_5	C_6H_5	H divers	
 18	CD_3 CD_3 C=O	1,9 (d)	4,3 (quintuplet) N.B.	4,77 (dd)	7,35 (s'	6,33 (s) OH	H_a, CH_3 = 2,5 H_a, H_b = 2,5 P, H_b = 11,5
 19	$CDCl_3$	1,9 (d)	3,95 (quintuplet) N.B.	4,25 (triplet déformé)	7,3 (m)	3,5 (d) OH	H_4, CH_3 = 2,5 H_4, H_5 = 2,5 H_5, OH = 3
 23	$CDCl_3$	1,9 (d) 2,1 (s) (CH_3COO)	4,1 (quintuplet) N.B.	5,15 (d)	7,3 (m)	-	H_a, CH_3 = 2,5 H_a, H_b = 3
 24	$CDCl_3$	1,95 (d)	3,8 (m)	3,95 (d)	7,5 (m)	1,4 (massif) H_d 3,35 (massif) H_c 4,3 (singulet aplati) OH	H_4, CH_3 = 1 $H_4 H_5$ = 2

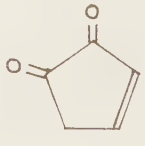
N.B. : le doublet de quadruplet attendu se transforme en quintuplet par suite de l'égalité ou de la quasi-égalité des couplages.

Etant donné le nombre faible d'atomes d'hydrogène (deux) dont nous disposons en dehors des groupements phényle, (mis en évidence par le spectre de masse, le spectre de R.M.N. (cf. tableau VI) et l'oxydation par le permanganate de potassium en acide benzoïque), méthyle (mis en évidence par le spectre de R.M.N.), hydroxyle, la structure cyclopenténonique devient fort probable, puisque l'unique conjugaison disparaît par réduction de la fonction cétone par le borohydrure de potassium (le composé 26 obtenu ne présente pas de maximum en lumière U.V.), c'est que la double liaison n'est pas conjuguée avec le groupement phényle mais avec le carbonyle. En considérant d'autre part la structure de la cétone de départ 7b, seul le squelette suivant semble envisageable :



Le Cl est vraisemblablement vinylique, car le composé 19 résiste à l'action du Nitrate d'Argent en solution alcoolique (35) et le spectre de R.M.N. ne révèle pas de proton vinylique. De plus le $\lambda.EtOH._{max}$ trouvé à 242 mμ est en bon accord avec cette structure : en effet, la valeur calculée est de 238 mμ quand on ajoute au $\lambda.EtOH._{max}$ de 226 mμ (ε =8320) (36) de la méthyl-2 cyclopentène-2 one, l'incrément de 12 mμ dû à un atome de chlore en β (37)

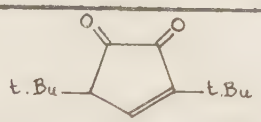
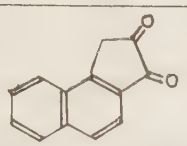
Il reste donc à situer la fonction alcool de 19. L'oxydation par le réactif de Jones (acide chromique dans l'acétone) (38) qui ménage les centres insaturés tout en oxydant les alcools secondaires en cétones, a conduit à un produit jaune d'or la dicétone 22 avec un rendement pratiquement quantitatif. Son analyse et son spectre de masse sont parfaitement en accord avec la formule brute $C_{12}H_9O_2Cl$. Les deux carbonyles donnent des bandes en I.R. à 1775 cm^{-1} (F) et 1705 cm^{-1} (FF). Dans la littérature, on rencontre très peu de molécules ayant la structure de cyclopentène-3 dione-1,2.



et aucun spectre les concernant avant 1960, et en particulier aucun spectre U.V. jusqu'en 1971.

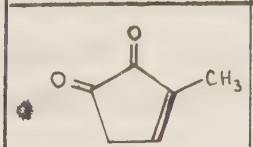
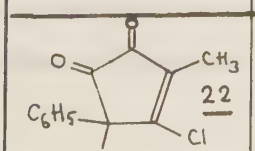
Nous ne pouvons guère tirer de conclusion de la comparaison de son maximum d'absorption de la lumière U.V. à 244 mμ avec celui des composés non cycliques présentant l'enchaînement -CO-CO-C=C- dont le maximum d'absorption se situe vers 260 mμ (41).

Néanmoins les bandes dues aux carbonyles dans les spectres I.R. rapportés sont comparables avec celles de notre produit 22 :

	ν C=O cm^{-1} (KBr)		Réf.
	1779	1715	39
	1755 (F)	1700 (FF)	40
22	1770 (F)	1705 (FF)	

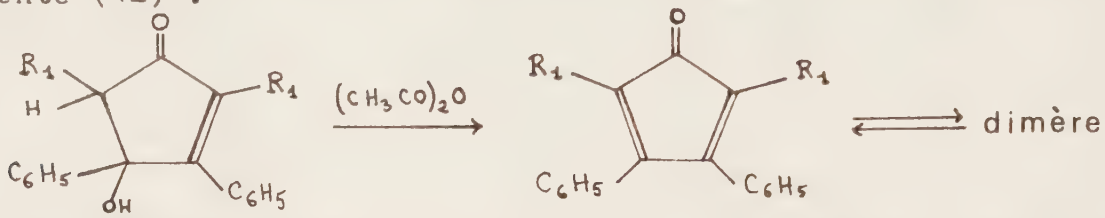
Enfin le Cl de la dicétone 22 est vinylique puisqu'il résiste à la solution alcoolique de nitrate d'argent (35) et que, de plus, le seul proton (en dehors des groupements méthyle et phényle) n'est pas un proton vinylique : sur le spectre de R.M.N., cet unique proton donne un signal à 4,32 ppm : alors que le proton vinylique du carbone 4 de la méthyl-3 cyclopenténone-3 dione-1,2 a un signal à 7,72 ppm (34) (cf. tableau VII pour la comparaison des deux spectres.

TABLEAU VII

	Solvant	∂ ppm				J Hz	Réf
		H_4	H_5	CH_3	C_6H_5		
	CCl_4	7,72 (m)	3,03 (t)	-	-	H_4,H_5=2,2 H_4,CH_3=2,2 H_5,CH_3=1,9	34
 22	$CDCl_3$	-	4,32 (q)	2,1 (d)	7,3 (m)	H_5,CH_3=2,5	

Tous ces résultats justifient la formule développée 22 (cf Tableau V) : chloro-4 méthyl-3 phényl-5 cyclopentène-3 dione-1,2 pour le produit résultant de l'oxydation chromique du composé 19, dont la fonction alcool est donc secondaire et qui correspond par conséquent à la formule suivante : chloro-3 hydroxy-5 méthyl-2 phényl-4 cyclopentène-2 one-1 trans. Il ne reste plus qu'à confirmer la structure proposée par d'autres expériences résumées dans le tableau V.

L'anhydride acétique sur le composé 19 ne produit pas de deshydratation alors qu'elle a lieu dans le cas d'un alcool tertiaire apparenté (42) :



Dans les mêmes conditions il y a estérification, ce qui est en faveur de la présence d'une fonction alcool secondaire. L'acétate 23 obtenu a été caractérisé par son analyse, son spectre U.V. (λ EtOH max. = 241 mμ) peu différent de celui de 19, son spectre I.R. montrant des bandes carbonyles à 1748 cm^{-1} (C=O de l'ester) et à 1710 cm^{-1} (C=O de la cyclopenténone), enfin à 1220 cm^{-1}, la bande très forte due à la vibration d'allongement de la liaison C-O de l'acétate. Son spectre de R.M.N. (cf.Tableau VI) est en bon accord avec la formule développée : acétoxy-5 chloro-3 méthyl-2 phényl-4 cyclopentène-2 one-1 trans 23.

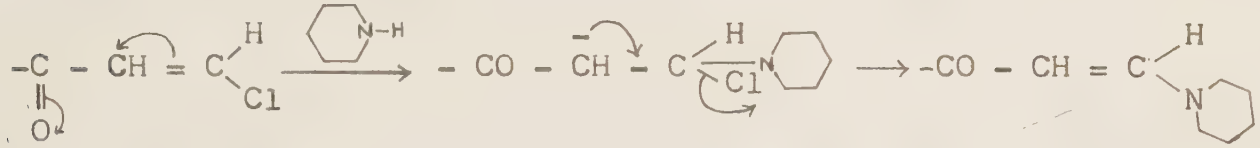
Nous allons maintenant étudier l'action des bases : pipéridine, éthylate de sodium, potasse alcoolique sur le composé 19.

Par action de la pipéridine nous avons pensé pouvoir arracher l'atome de chlore vinylique. En effet nous avons obtenu du chlorhydrate de pipéridine avec un rendement de 93 %. Mais le résultat de cette expérience est un mélange composé d'une fraction neutre (62 %) et d'une fraction acide (24 %).

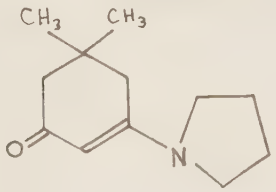
- La fraction neutre contient de l'azote. L'analyse, le spectre de R.M.N. (cf Tableau VI) sont en bon accord avec la formule développée 24 proposée : hydroxy-5 méthyl-2 phényl-4 pipéridino-3 cyclopentène-2 one-trans.

C'est une énaminocétone résultant de la substitution nucléophile de l'atome de Cl par le groupement pipéridyle, substitution

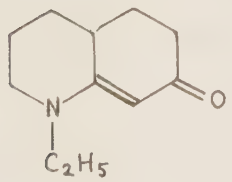
possible dans le cas des composés du type ZCH = CHX tels que les β-chlorovinylcétones dans lesquelles le groupement Z (ici le carbonyle) est attracteur d'électrons. Le mécanisme selon lequel le carbanion est stabilisé par le carbonyle est le plus généralement admis (43, 44) :



Le spectre U.V. de 24 : λ.EtOH.max = 300 mμ (ε = 31650) est comparable à celui d'autres énaminocétones constituées d'une amine hétérocyclique et d'une cétone cyclique par exemple :



λ.EtOH.max = 303 mμ (ε = 35000)
(45)



" = 304 mμ (ε =93330)
(46)

Dabrowski et Kamienska-Trela (47) ont étudié des spectres I.R. d'énaminocétones dans lesquelles le groupement amino est tertiaire :

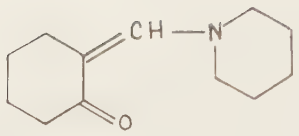
$$R_1 - CO - C(R_2) = C(R_3) - N\!<$$

Les composés de ce type montrent en I.R. :

1) une bande C=O d'intensité moyenne à 1650 $cm^{-1} \pm 20\ cm^{-1}$
2) " " C=C " forte entre 1570 et 1540 cm^{-1}
3) " " C=O supplémentaire vers 1600 cm^{-1}

n'apparaissant pas dans tous les cas lorsque R_3 est différent de H ou que R_1 est volumineux ou encore lorsque les structures sont rigides :

par exemple :



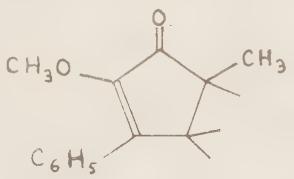
νmax = 1642 cm^{-1} et 1550 cm^{-1}

Ces valeurs sont tout à fait comparables à celles que nous avons trouvées pour 24 :

24 ν max = 1643 cm^{-1} (F) et 1550 cm^{-1} (FF)

- La fraction acide soluble dans la soude mais pas dans le bicarbonate de sodium est constituée par un produit de point de fusion élevé très peu soluble aussi bien dans l'eau que dans les solvants organiques, identique au composé 20 (R = H) issu du traitement par l'acide chlorhydrique du phosphate 18 (Rdt = 4 %) et également du traitement de la chlorovinylcyclopentènolone 19 par l'éthylate de sodium (Rdt = 60 %) ou encore de l'action de l'acide sulfurique à 20 % sur l'énaminocétone 24 ci-dessus (Rdt = 66 %) alors que l'on était en droit d'attendre dans ce dernier cas la dicétone 25 (cf. Tableaux IV et V). Il ne contient ni P ni Cl. L'analyse répond à la formule brute $(C_6H_5O)_x$ (x = 1, M = 186,2) confirmée par dosage acidimétrique. Par spectrographie de masse, nous avons trouvé le pic parent P à 372 ce qui correspond à x = 2. Le pic de masse $\frac{P}{2}$ à 186 est très intense, ce qui nous fait pressentir une structure symétrique pour la molécule de ce dimère. Le pic de masse $\frac{P}{2}$ + 1 est intense lui aussi. Nous reviendrons sur ce phénomène un peu plus loin. Le composé montre en I.R. des bandes dues aux hydroxyles à 3310 cm^{-1}, aux carbonyles conjugués à 1680 cm^{-1}, aux doubles liaisons conjuguées à 1620 cm^{-1}, au phényle à 750 et 692 cm^{-1}. Cependant il ne réagit pas avec la dinitro-2,4 phénylhydrazine, ni avec le chlorure ferrique, alors que nous avons montré qu'il possède la fonction énol par spectrographie U.V. La longueur d'onde d'absorption passe de 310 mμ dans l'éthanol à 350 mμ dans la potasse alcoolique. D'autre part 2 "H acides" sont décelables par dosage acidimétrique : Les défauts de réaction constatés sont probablement dûs à sa grande insolubilité. Son spectre de R.M.N. (cf Tableau VIII) n'a pu être réalisé que dans la pyridine deutérée.

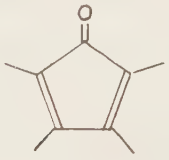
Nous y distinguons des protons de groupements phényle, méthyle, OH énolique et un autre proton à 3,35 ppm, mais dans ce solvant contenant toujours un peu de pyridine nous ne pouvons affirmer avec certitude l'absence de protons vinyliques. Le groupement méthyle donnant plusieurs signaux d'inégale intensité à 1,11 , 1,45 et 1,75 ppm, nous pensons qu'il peut s'agir d'un mélange de stéréoisomères. Le résultat de la méthylation de 20 (R = H) par le diazométhane est un mélange de produits neutres. Nous avons observé 2 groupes de 2 taches par chromatographie sur couche mince de silice. Les taches qui s'éluent le plus facilement sont très nettement prépondérantes et subsistent seules après recristallisation. L'analyse et le spectre de masse sont en bon accord avec la formule brute $C_{26}H_{24}O_4$ (P parent = 400) correspondant à la méthylation des 2 OH énoliques du dimère 20. La formule développée doit être symétrique, car il y a un pic de masse important à $\frac{P}{2}$ et à $\frac{P}{2} + 1$. Ce dernier pic $(\frac{P}{2} + 1)$ correspondant à une unité de plus que la masse du monomère est remarquable. Un pic homologue se rencontre dans le spectre de masse d'un grand nombre de photodimères de cétones α, β -éthyléniques : cyclopenténones, cyclohexénones, cétones terpéniques (54). En I.R. nous notons la disparition des bandes OH. Le carbonyle conjugué absorbe à 1690 cm^{-1} et les doubles liaisons à 1600 cm^{-1}. Enfin le spectre U.V. (λ.EtOH.max = 225 mμ et 302 mμ) prouve, étant donné la structure du produit de départ 19 que l'on a vraisemblablement l'enchaînement suivant :



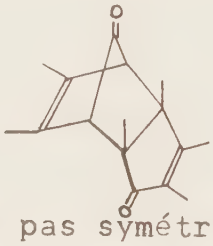
La spectrographie de R.M.N. (cf Tableau VIII) montre bien, d'une part, que nous sommes en présence d'un mélange d'isomères qui s'enrichit en isomère le plus éluable par recristallisation, d'autre part que les molécules sont symétriques puisqu'un seul signal correspond à 2 méthoxy, un seul signal à 2 méthyles, enfin un seul signal à 2H non vinyliques (δ = 3,2 ppm).

La formule brute correspondant à un dimère de méthoxy méthyl phényl cyclopentadiènone nous avons recherché dans la littératu. des composés apparentés. On sait depuis longtemps que dans les cy-

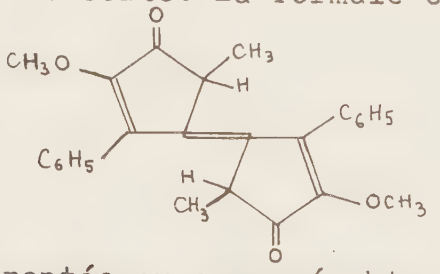
clopentadiénones tétrasubstituées,



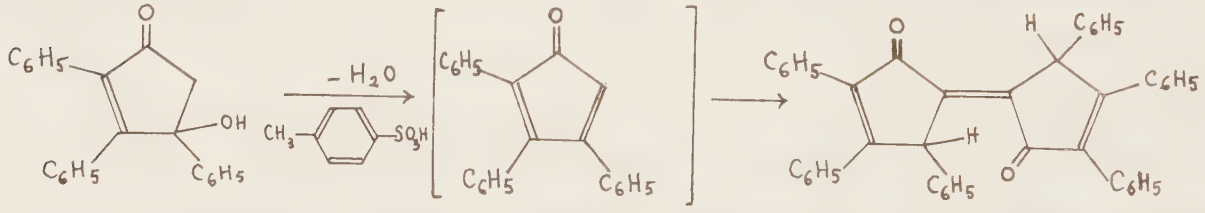
l'aptitude à la dimérisation par synthèse diénique est fortement diminuée par la présence des groupements fixés sur la molécule, qui entraîne une diminution des indices de valence libre et produit d'autre part, un encombrement stérique (48). Pour ces raisons et par le fait que la dimérisation de Diels-Alder conduit à la formation de dicyclopentadiénones-endo de type ci-dessous (49) :



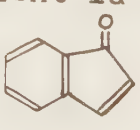
dont la molécule n'est pas symétrique, nous éliminerons les structures de cette sorte. La formule suivante :



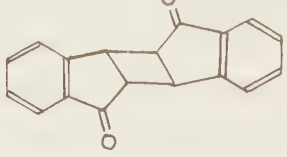
un peu apparentée au composé obtenu dans la dimérisation "anormale" de la triphényl-cyclopentadiénone (50) :



sera elle aussi rejetée, car le méthyle dans les spectres de RMN des produits 20 (R = H ou CH_3) ne donne lieu à aucun couplage.

Déjà en 1931 Stroemer et Asbrand (51) proposaient la formule développée suivante pour le dimère de l'indénone : 

appelé truxone :



Il est vraisemblable que les composés 20 (R = H ou CH_3) possèdent eux aussi un cycle cyclobutanique : 4 formules développées sont alors possibles : A_1 A_2 B_1 B_2 :

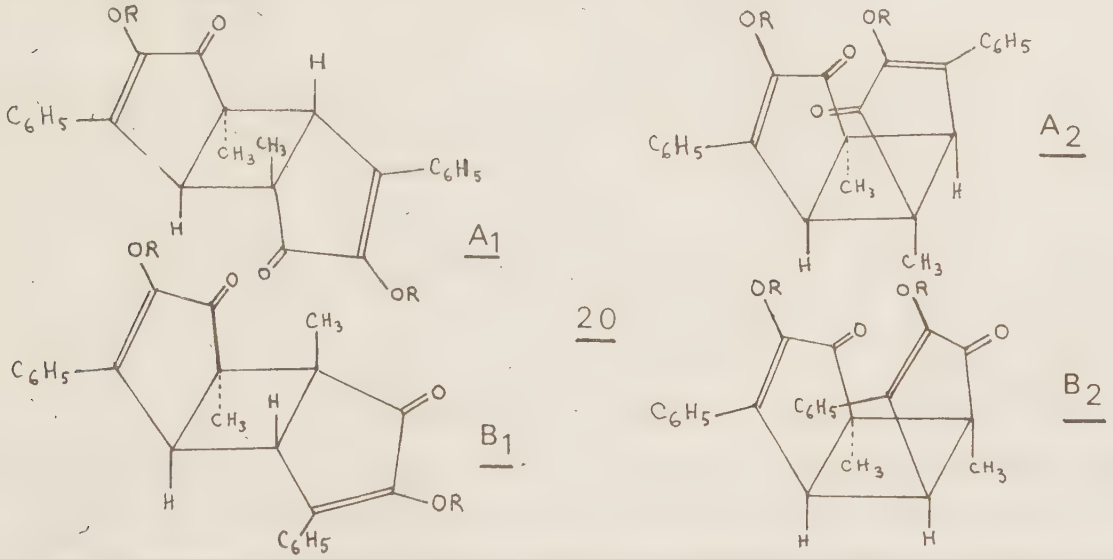
$\underline{A_1}$ (R = H) : tricyclo-$\left[5.3.0.0^{2,6}\right]$ dihydroxy-4,9 diméthyl-2,7 diphényl-5,10 décadiène-4,9 dione-3,8-cis-anti-cis

$\underline{A_2}$ " : la même cis-syn-cis

$\underline{B_1}$ " : tricyclo $\left[5.3.0.0.^{2,6}\right]$ dihydroxy-4,9 diméthyl-1,2 diphényl-5,8 décadiène-4,8 dione-3,10-cis-anti-cis.

$\underline{B_2}$ " : la même cis-syn-cis

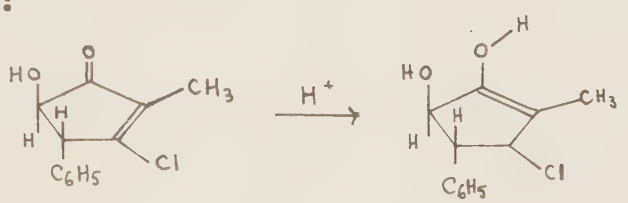
$\underline{A_1\ A_2\ B_1\ B_2}$ (R = CH_3) : diméthoxy à la place de dihydroxy



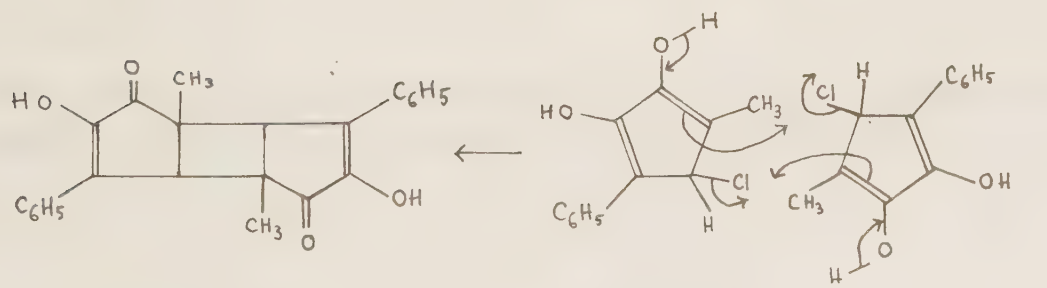
Les mécanismes que nous allons proposer sont en faveur de la formation des composés 20 $\underline{A_1}$ et $\underline{A_2}$:

- En milieu acide :

Phosphate 18 $\xrightarrow{H^+}$

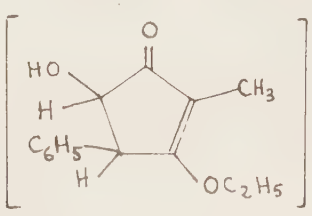


19

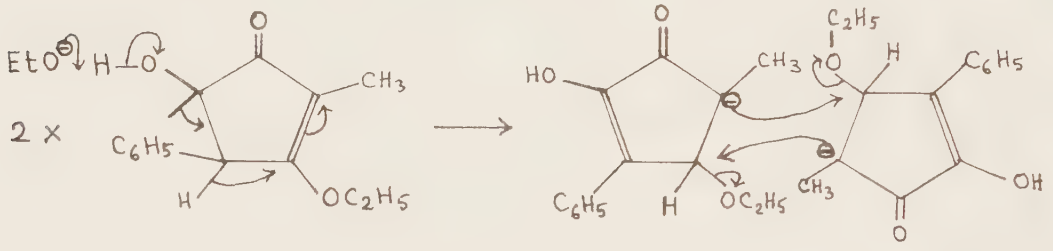


Le mécanisme est le même quand le groupement pipéridino remplace l'atome de Cl.

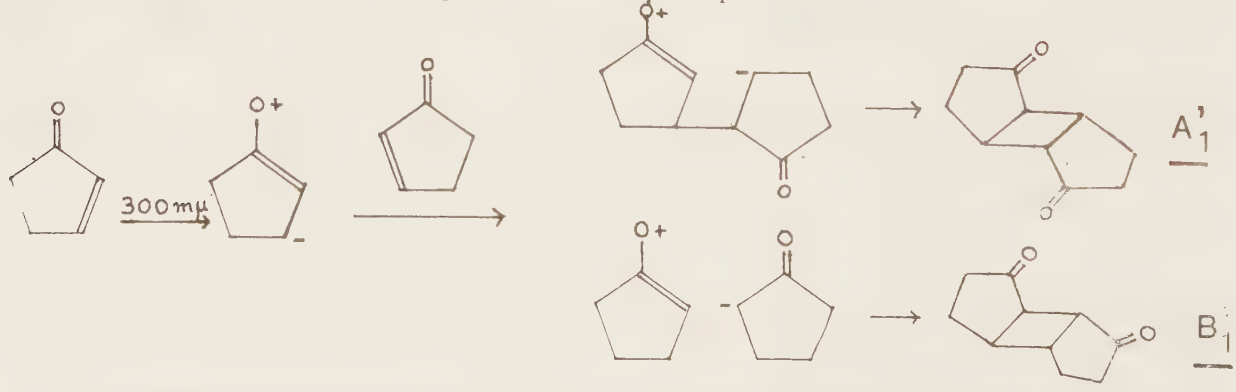
- En milieu basique (éthylate de sodium) le même mécanisme que dans l'action de la pipéridine sur 19 (cf. page 165) donnerait intermédiairement :



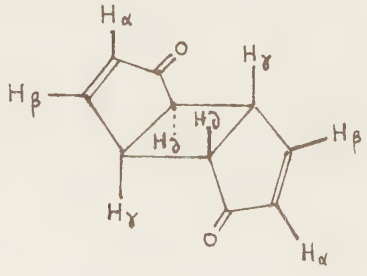
puis l'éthylate étant une base plus forte que la pipéridine attaquerait le proton en 5



Peu de molécules de ce genre ont été étudiées dans la littérature ; elles proviennent de réactions photochimiques. Ph. Eaton (52a) compare le mécanisme de la réaction de Diels Alder où l'on obtient des composés endo (règle du recouvrement maximum) avec celui de la dimérisation photochimique de la cyclopentènone :

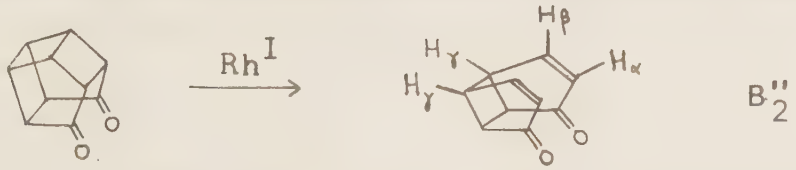


où il a obtenu un mélange des composés exo A'_1 et B'_1 en quantités à peu près égales. Pour prouver les structures exo il a transformé A'_1 en A''_1 :



A''_1

la tricyclo $[5.3.0.0.^{2,6}]$ décadiène-4,9 dione-3,8-cis-anti-cis, qui après ozonolyse et dégradation oxydative, puis estérification, a conduit au tétracarbométhoxycyclobutane-cis-trans-cis identique à celui préparé par photodimérisation du fumarate de diméthyle. D'autre part il a préparé le composé B''_2 (52b) par isomérisation d'un composé cyclobutanique cage à l'aide des complexes du rhodium



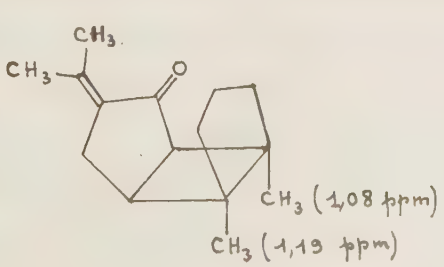
B''_2

Dans le tableau VIII nous avons rassemblé les données de la R.M.N. concernant les protons des composés A''_1, B''_2 et celles des protons de nos produits 20 (R = H et CH_3).

A la lumière de ces résultats il est difficile d'affirmer avec certitude que les composés 20 (R = H ou CH_3) qui n'ont pas été préparés dans l'obscurité, ont les structures A_1 et A_2. Néanmoins joints aux hypothèses de mécanisme ils sont en bon accord avec la structure A_1 proposée. Pour l'isomère, la différence assez importante de déplacement chimique des protons méthyliques (+ 0,7 ppm) celle plus faible des protons cyclobutaniques (+ 0,05 à + 0,07 ppm) et celle des protons des groupements méthoxyles (- 0,4 ppm) seraient en faveur de la structure A_2 et s'expliqueraient facilement par les phénomènes d'écran : dans les composés A_2 - pour les méthyles et pour les protons cyclobutaniques, il y a diminution de l'effet d'écran car ils sont en anti par rapport au carbonyle et au phényle de l'autre cycle pentagonal, d'où un déplacement du signal vers les champs faibles.

- pour les méthoxyles c'est l'inverse, d'où déplacement vers les champs forts.

Scheffer et Boire (53) ont justifié par des explications analogues les structures syn et anti des produits issus de la photolyse de l'isogermacrone : les déplacements chimiques des méthyles dans $CDCl_3$ sont indiqués entre parenthèses, ils sont plus grands pour les méthyles anti que pour les méthyles syn.



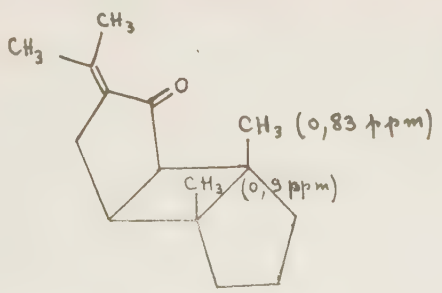
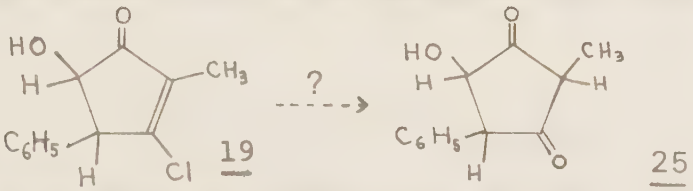


TABLEAU VIII

	Solvant	δ ppm								Réf.
		H_α	H_β	H_γ	H_δ	CH_3	OCH_3	OH	C_6H_5	
$\underline{A''_1}$	$CDCl_3$	7,85 (m)	6,35 (d)	3,25(m)	2,75 (q)					52a
$\underline{B''_2}$	$CDCl_3$	6,40 (d)	7,41 (dt)	3,3(m) 3,9(m)						52b
$\underline{20}$ (R = H)	Deutéro pyridine			$\underline{A_1}$ + $\underline{A_2}$ 3,35(s)		$\underline{A_1}$? 1,11(s)	$\underline{A_2}$? 1,75(s)	7,1 (s)	3H 7,5 (m) / 2H 8,4 (m)	
$\underline{20}$ (R=CH_3)	Deutéro pyridine			$\underline{A_1}$? 3,30 (s) / $\underline{A_2}$? 3,35 (s)		1,01(s)	1,68(s)	$\underline{A_1}$? 4,25 (s)	$\underline{A_2}$? 3,88 (s)	7,5 (m) 8,3 (m)	
	$CDCl_3$			3,14 (s) / 3,21 (s)		0,98(s)	1,65(s)	4,21 (s)	3,81 (s)	7,5 (m) 8,1 (m)	

Nous allons maintenant étudier le produit 21 obtenu en quantité notable (15 %) dans l'hydrolyse acide du phosphate 18 et avec un rendement de 85 % par traitement par la potasse alcoolique de la cyclopentènelone chlorée 19 (cf.Tableaux IV et V).

On sait qu'en présence d'alcalis les alcools réagissent sur les β -chlorovinylcétones pour donner des β-cétocétals facilement hydrolysés en β-dicétones (18). Nous pensions donc effectuer la réaction suivante :



19 25

en fait nous avons préparé une poudre amorphe, que nous n'avons pas pu purifier, qui se dissout dans la soude en donnant une solution jaune et qui se colore en gris violacé par le chlorure ferrique. Son spectre d'absorption U.V. montre un maximum à 257 mμ qui se déplace à 274 mμ dans la potasse éthanolique. Il présente donc un OH énolique. Son spectre I.R. montre un massif de 2270 cm^{-1} à 3030 cm^{-1}, des pics à 1709 (F large), 1600 (F large), 750 et 700 cm^{-1} révélant des groupements hydroxyles, carbonyle et phényle. Le spectre de R.M.N. comporte un multiplet de 1 à 1,9 ppm (3H), un autre multiplet vers 3,3 ppm (1H), un massif à 6,2 ppm se déplaçant par dilution et correspondant à l'OH énolique, enfin un multiplet à 7,3 ppm dû au groupement phényle (5H).

Par méthylation par le diazométhane nous espérions obtenir un produit cristallisé. Il n'en a rien été. Le produit 21 méthylé n'est plus soluble dans la soude, ne réagit plus avec le chlorure ferrique, donc ne comporte plus d'OH énolique. Il absorbe la lumière U.V. à 252 mμ . Ses bandes d'absorption I.R. se situent à 3420 cm^{-1} (Cet OH ayant résisté à la méthylation, il doit s'agir d'un hydrate), 1735, 1715, 1700 cm^{-1} (carbonyles conjugués et non conjugués) et 1630 cm^{-1} (doubles liaisons). Son spectre de R.M.N. présente des massifs à 1,2, 2,1, 3,4, 3,7, 4 et 7,3 ppm attribuables respectivement à un méthyle sur un carbone saturé, un méthyle sur un carbone insaturé, un méthoxyle, deux protons, un autre méthoxyle et à deux groupements phényles. Nous ne distinguons pas de signal dû à l'hydroxyle. Nous trouvons comme masses moléculaires par spectrographie de masse 390 pour le produit énolique 21 et 418, pour son produit de méthylation, qui a donc apporté 2 CH_2. Il s'agit par conséquent probablement de dimères. Les pics P + 2 étant très faibles et P + 4 inexistants, nous éliminerons le chlore de ces formules.

Le produit 25 attendu (cf tableau V) $C_{12}H_{12}O_3$ aurait une masse molé-

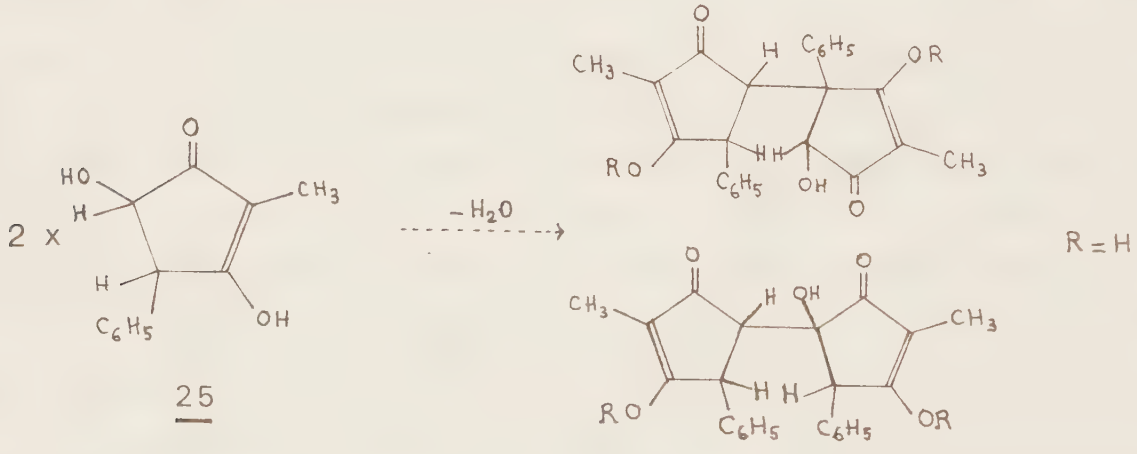
culaire de 204, son dimère de 408 : masse égale à une molécule d'eau près à celle du produit énolique 21 obtenu dont la formule brute est donc $C_{24}H_{22}O_5$ et celle de son produit de méthylation $C_{26}H_{26}O_5$.

Les pics correspondant à $\frac{P - H_2O}{2}$ de masse 186 pour 21 et 200 pour 21 méthylé sont très intenses, montrant bien qu'il s'agit de dimères à une molécule d'eau près. Nous sommes donc en présence vraisemblablement du produit résultant :

- soit de la condensation avec perte d'une molécule d'eau de 2 molécules du composé 25 attendu,

- soit de l'addition de 2 molécules du produit de deshydratation de 25, puis précipitation avec une molécule d'eau.

Nous éliminerons tout de suite la première hypothèse émise ci-dessus. En effet elle nous conduirait à :

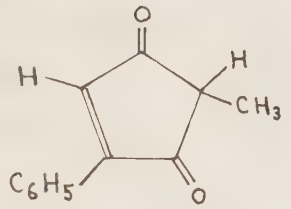


dont les produits de méthylation ($R = CH_3$) ne pourraient présenter dans leurs spectres de R.M.N. d'aussi grandes différences de déplacements chimiques pour les méthyles et pour les méthoxyles.

Nous allons progresser dans la connaissance de la structure de 21 grâce à son identification avec le produit issu de la dissolution dans une base, suivie d'acidification, de la dicétone 21' que nous avons obtenue fortuitement et dont nous allons élucider indubitablement la structure (cf. Tableau IX).

Ayant abondonné plusieurs mois à l'évaporation à l'air les eaux-mères de recristallisation de la cyclopenténolone chlorée 19 isolée sans effectuer d'extraction par la soude, nous avons séparé des cristaux jaunes dont l'analyse et la masse moléculaire mesurée par abaissement cryoscopique dans le camphre sont en bon accord avec la formule brute $C_{12}H_{10}O_2$. La structure β-dicétonique 21' que nous proposons pour ces cristaux jaunes est raisonnable, si nous comparons les spectres U.V.,

I.R. et de R.M.N. avec ceux de composés apparentés que nous avons rassemblés dans le tableau X.



21'

Nous remarquons :

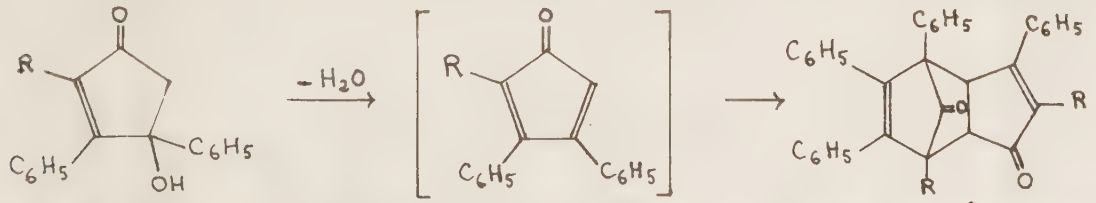
- en U.V. le déplacement du maximum par alcalinisation aboutissant à la valeur de 274 mμ identique à celle du produit énolique 21.
- en I.R. le très faible pourcentage de forme énolique (la bande hydroxyle à 3420 cm^{-1} est vraiment très faible)

La dicétone 21' correspond au produit de deshydratation de l'hydroxy-5 méthyl-2 phényl-4 cyclopentanedione-1,3 25 que nous pensions obtenir par action des bases en milieu alcoolique sur la β-chlorovinylcétone 19 (cf. Tableau IX).

Le spectre I.R. du produit amorphe résultant du traitement de la dicétone 21' par la soude puis précipitation par un acide est superposable à celui du produit 21.

De Puy et Zaweski ont trouvé que la cyclopentène-4 dione-1,3 traitée par la soude 0,1 N à température ambiante (56a) conduit également à un produit résineux dont la formule brute seulement a été déterminée : $C_5H_4O_2$, 2/3 H_2O.

Il est tentant d'imaginer la dimérisation de deux molécules de dicétone 21' sous forme énolique selon la réaction de Diels-Alder, comme Allen a montré que cela se passe par action d'agents acides deshydratants sur l'anhydroacétonebenzile ou le méthylanhydroacétonebenzile (59)



Nous pouvons donc essayer de proposer une formule développée pour le composé 21 en combinant 2 à 2 de toutes les manières possibles les molécules de méthyl-2 phényl-4 pentène-4 dione-1,3 21' sous forme énol

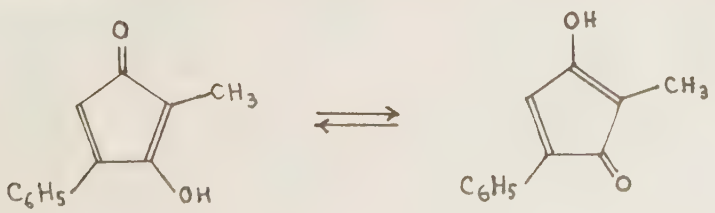
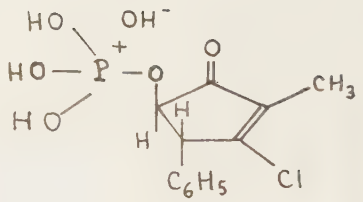


TABLEAU IX



1) HCl 0,5N à reflux

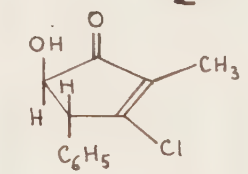
2) Extraction par $NaHCO_3$

3) pas d'extraction par NaOH

Soluble dans $NaHCO_3$ — HCl → 18 récupéré

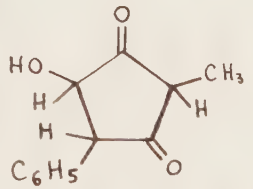
Insoluble dans $NaHCO_3$

Recristallisation dans le benzène



19

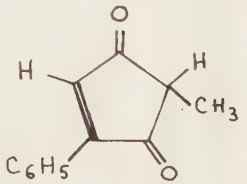
EtOH, KOH



25 ($C_{12}H_{12}O_3$)

Eaux-mères (**) de 19

plusieurs mois



21' ($C_{12}H_{10}O_2$)

1) OH^-

2) H^+

Dimérisation + H_2O

Dimère énolique 21 — CH_2N_2 → $C_{26}H_{26}O_5$

$C_{24}H_{22}O_5$

3) extraction par NaOH

4) HCl

Insoluble dans les Solvants organiques

20 (R=H)

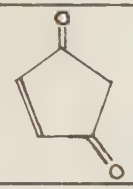
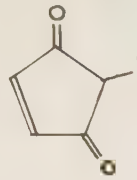
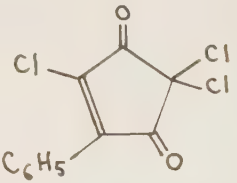
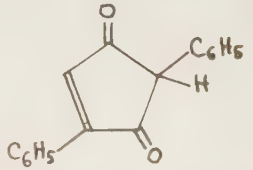
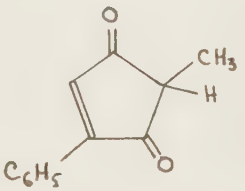
(cf. tableau IV)

Soluble dans les Solvants organiques

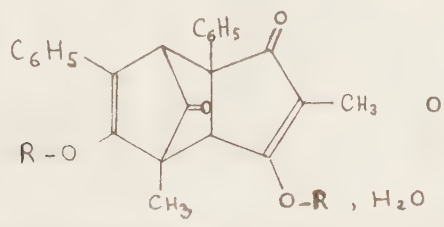
N.B. : * les flèches en pointillé indiquent les produits théoriquement attendus.

** les eaux-mères de 19 sont exemptes de 20(R=H) car il n'est pas soluble dans le benzène.

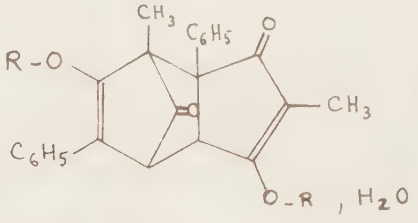
TABLEAU X

	U.V.									I.R.			RMN		
	Solv.	λ_{max}	$\lambda_{éplt}$	ε	Réf.	Solv. basique	λ_{max}	ε	Réf.	Solv.	cm^{-1} ν max	Réf.	Solv	∂ ppm	Réf
	EtOH	218,5		12280	55	NaOH 0,0025N	261	12025	56b	$CHCl_3$	1745 1715	56a	CCl_4	H_4H_5 7,31(s) H_2 2,90(s)	34
	MeOH	222 303		8000 600	57					KBr	1744 1712 1590	57	$CDCl_3$	t.Bu 1,28(s) H_2 2,80(s) H_4H_5 6,72(s)	57
	heptane	246 318		12600 15150	58					KBr	1770(f) 1730(F)	58			
	EtOH	232 330	300	20500 10100 9000	55	EtOH, NaOH 0,04N	300 410 550	19500 3100 3300	55						
 21'	EtOH	225 301		14100 14100		KOH, EtOH 0,5N	274 343	11500 1300		KBr	3420(ff)OH 1735(m)C=O 1690(F)C=O 1590(m)C=C		$CDCl_3$	CH_3 1,3(d) H_2 2,9(q) J_{CH_3,H_2} = 7,5Hz H_5 7,35(s) C_6H_5 {3H 7,45(m) 2H 7,9 (m)	

en prenant soin d'éliminer les formules développées qui présentent l'enchaînement C_6H_5-C=C-CO- (qui seraient en désaccord avec les spectres U.V. de 21 et de son produit de méthylation) et celles qui ont des protons vinyliques ou qui ne possèdent que des méthyles fixés sur des carbones saturés (qui seraient en désaccord avec les spectres de RMN). Nous proposerons donc pour les produits 21 (R = H ou CH_3) les formules suivantes qui sont en bon accord avec l'ensemble des données recueillies



ou



R = H ou CH_3

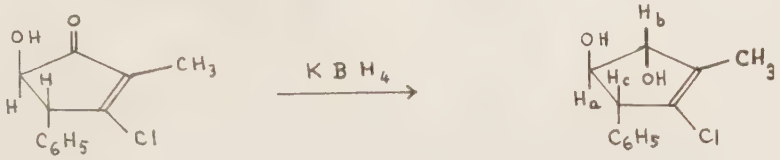
Après l'étude de l'action des bases sur la cyclopentènolone chlorée 19 nous allons envisager celle des réducteurs : (cf Tableau V)

- ° KBH_4
- ° IH + CH_3COOH + P rouge
- ° IK + Zn dans le méthanol
- ° H_2 + catalyseurs

° Borohydrure de potassium : la réduction du carbonyle en hydroxyle se fait avec un excellent rendement (80 %). L'analyse du composé 26 correspond à la formule brute $C_{12}H_{13}O_2Cl$ (M = 224,7). Le spectre de masse révèle un pic parent P à 224. Le pic P + 2 est intense, ce qui est normal pour un composé contenant un atome de chlore. Nous remarquons également l'intensité des pics de masse P - 18, 91, 77 attribuables respectivement à la perte d'une molécule d'eau (composé hydroxylé) aux groupements C_6H_5-CH + H et C_6H_5. Sur le spectre IR, nous notons la disparition de la bande carbonyle du produit de départ 19 et l'augmentation de l'intensité de la bande due aux hydroxyles associés (3270 cm^{-1}). Nous obtenons par action de l'isocyanate d' α-naphtyle un composé dont la formule brute correspond au dinaphtyl-uréthane de $C_{12}H_{13}O_2Cl$. Le composé 26 est donc un diol. Il ne révèle plus de maximum d'absorption de la lumière U.V., prouvant bien que dans la cyclopentènolone chlorée 19 la double liaison est conjuguée avec le carbonyle et non avec le phényle.

Partant du composé 19 où le phényle et l'hydroxyle sont en trans,

nous aurons donc la même configuration dans cette partie de la molécule du diol 26. Comme son spectre de R.M.N. nous permet de calculer la même valeur de couplage (environ 6Hz) entre les protons H_a, H_b et H_a, H_c, nous en déduirons que les hydroxyles sont en position trans.

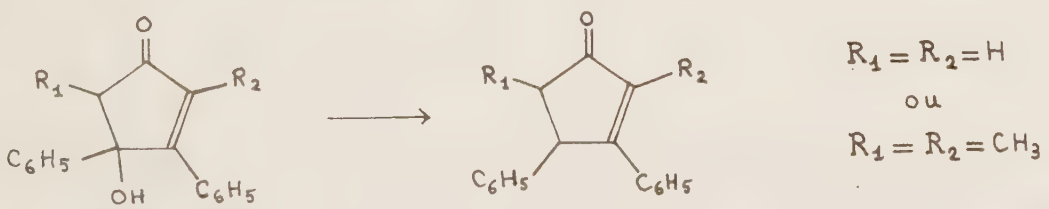


19 26

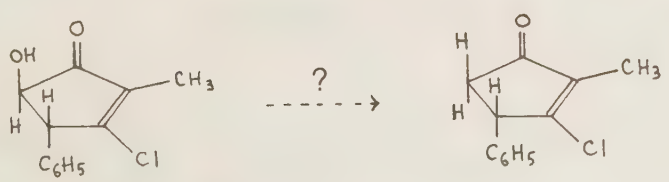
Dans la littérature nous n'avons pas trouvé d'exemples de couplage entre des protons en position cis ou trans dans les cyclopentène-3 diols-1,2. Posternak et ses collaborateurs (60) disposant des cyclopentène-3 diols-1,2 cis et trans basent leur configuration sur les déplacements chimiques des OH liés par liaison hydrogène au diméthylsulfoxyde.

Nous sommes cependant certains que les protons H_a et b sont en trans, car le diol 26 résiste à l'oxydation périodique (61) et par dilution de la solution chloroformique la large bande d'absorption I.R. à 3380 cm^{-1} due aux OH associés disparaît ; seules persistent les bandes à 3600 cm^{-1} (F) et 3580 cm^{-1} (m) dues aux OH libres. Enfin l'action du tétracétate de plomb (69) n'a pas conduit à un diacide, mais à une gomme insoluble dans la soude présentant des bandes fortes à 3400 et 1750 cm^{-1} attribuables respectivement à des groupements hydroxyle et carbonyle. Il y a eu probablement coupure de la double liaison.

° IH + P rouge + CH_3COOH : ce réducteur a permis à Yates, Yoda, Brown et Mann (62) d'obtenir des cyclopentène-2 ones diversement substituées à partir d'hydroxy-4 cyclopentène-2 ones :

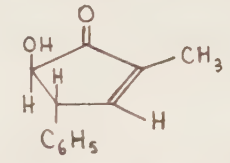


Nous pensions à partir de la cyclopentènolone 19 réaliser la réaction suivante :

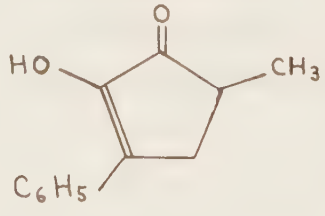


19

En fait nous avons obtenu, avec un excellent rendement (95 %) un produi 27 sans chlore de masse moléculaire 188 déterminée par spectrographie de masse et dont l'analyse correspond à la formule brute $C_{12}H_{12}O_2$. Il y a donc eu deshalogénation réductrice de la cyclopentènolone chlorée 19. Il pourrait donc s'agir de :



Il n'en est rien, car le produit 27 préparé se dissout dans la soude en donnant une solution légèrement jaune, dont il reprécipite blanc par addition d'acide chlorhydrique. Il réagit comme un énol avec le chlorure ferrique. Ses données spectrales rassemblées comparativement avec celles d'autres hydroxy-2 cyclopentène-2 ones dans le tableau XI, nous permettent de proposer la formule développée 27. Pour plus de certitude nous avons fait la synthèse de l'authentique : dans ce but nous avons préparé la méthyl-5 phényl-3 cyclopentène-2 one 30 comme Jacquier, Mousseron et Boyer (65) par l'intermédiaire de la base de Mannich 29 de la styryléthylcétone 28 (cf Tableau V). Selon la méthode utilisée par House et Wasson (64a) pour époxyder la phényl-3 cyclopentène-2 one, nous avons traité la méthyl-5 phényl-3 cyclopentène-2 one 30 par l'eau oxygénée en milieu basique. L'époxydation n'est pas totale. Nous obtenons un mélange d'époxycétone 31 et de cétone de départ, mais le rendement n'est pas amélioré par un contact plus long avec l'eau oxygénée. Nous n'isolerons pas l'époxycétone 31. Nous effectuerons son réarrangement en hydroxy-2 méthyl-5 phényl-3 cyclopentène-2 one 27 à l'aide de l'éthérate de trifluorure de bore selon la technique employée par les mêmes auteurs (64a) pour réarranger l'époxyde de la phényl-3 cyclopentène-2 one.



27

Le produit 27 préparé par cette méthode a même point de fusion, mêmes spectres U.V. et I.R. que celui obtenu à partir de la cyclopentènolone 19.

Dans le tableau XII nous avons rassemblé quelques données spectrales de cyclopentène-2 ones et de leurs époxydes.

.° Zn + IK

Nous avons cherché alors à effectuer une véritable deshalogénation réductrice de la chloro-cyclopenténolone 19.

TABLEAU XI

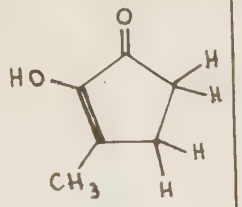
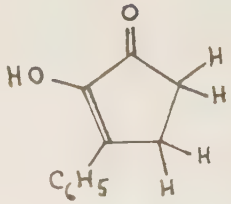
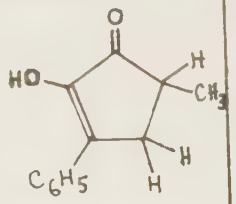
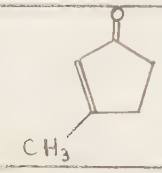
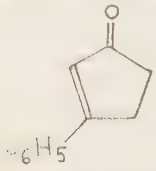
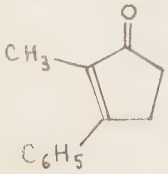
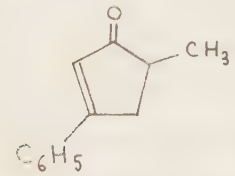
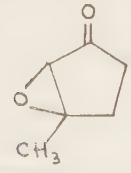
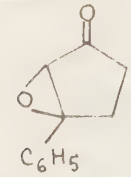
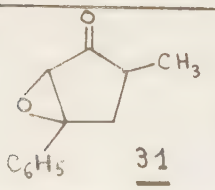
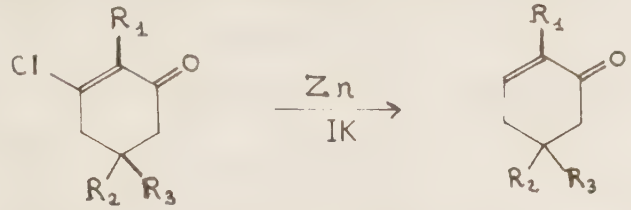
	U.V.			I.R.			RMN							
	λ^{EtOH}_{max} mμ	ε	Réf.	Solv.	ν max en cm^{-1}	Réf.	Solv.	∂ CH_3 ppm	∂ H_4 ppm	∂ H_5 ppm	∂ OH énol ppm	∂ C_6H_5 ppm	J_{Hz}	Réf.
	258	14130	63	KBr	3350 OH associés 1710 C=O 1650 C=C	63	$CDCl_3$	2,03 (s)	2,43 (s)		6,75 (s)	-		63
	226 233 307	7500 6900 24600	64a	KBr	3300 OH associés 1680 C=O conj. 1635 C=C conj.	64a								
 27	226 233 307	8000 7000 25400		KBr	3250 OH associés 1670 C=O conj. 1625 C=C conj. 765, 695 phényle monosubstitué		$CDCl_3$	1,3 (d)	2,5 (m) (2H)	3,2 1H (m)	6,92 (s)	7,4 (m) 3H 7,95 (m) 2H	J_{CH_3,H_5} = 7,5	

TABLEAU XII	U.V. Solv.	λ_{max} mμ	ε	Réf.	I.R. Solv.	ν max en cm^{-1}	Réf.
	EtOH	226	15000	64a	CCl_4	1710 C=O conj. 1630 C=C conj.	64a
	EtOH	218 223 283	12000 11900 24100	64a	$CHCl_3$	1690 C=O conj.	64a
	EtOH "	242 279,5 275	1500 10300 17000	64b 66	$CHCl_3$ Nujol	1695 C=O conj. 1610 C=C conj. 1700 C=O conj. 1620 C=C " 765, 700 } C_6H_5	64b 66
 30	EtOH "	284 217 222,5 283	19100 18200 16600 18500	65	O	1690(F) C=O conj. 1600(m) C=C conj. 760(m), 700(m) } C_6H_5	
					$CDCl_3$	RMN ∂ ppm — J Hz 1,25(d) CH_3 J_{H_5,CH_3}=7,5 2,5(m) 2H du C_4 3,2(m) H du C_5 6,5(t) H vinyl. du C_2 J_{H_2,H_4}=1,5 7,5(m) C_6H_5	
					CCl_4	I.R. ν max en cm^{-1} 1760 C=O	64a
					$CHCl_3$	1760 C=O	64a
 31					O	1735 C=O	

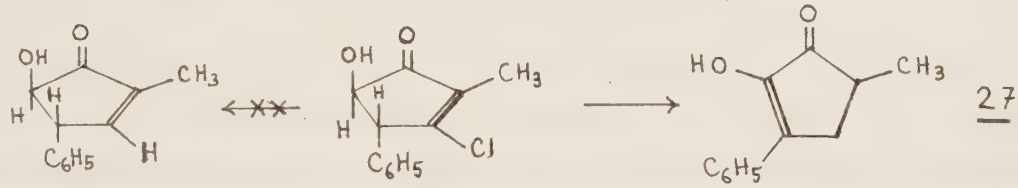
Selon Frank et Hall (67), la meilleure méthode de deshalogé ation réductrice pour les chloro-3 cyclohexène-2 ones diversement suostituées, est d'utiliser la poudre de zinc activé en présence d'iodure de potassium dont le rôle est de régulariser la réaction.



R_1 = Me R_2 = isoPr. R_3 = H Rdt = 72 %

R_1 = H R_2 = R_3 = Me " 55 %

En appliquant cette technique à la cyclopenténolone 19 nous n'avons pas obtenu le produit de deshalogénation attendu,



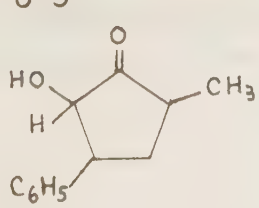
mais l'hydroxy-2 méthyl-5 phényl-3 cyclopentène-2 one 27 déjà étudiée ci-dessus, avec un rendement de 30 %, ce qui correspond en fait à 60 % car nous avons récupéré 50 % de produit de départ n'ayant pas réagi.

° Hydrogène à la pression atmosphérique + catalyseurs

Nous avons alors essayé de réduire la double liaison de la molécule de cyclopenténolone 19, mais l'hydrogénation en présence de nickel Raney l'a laissée inchangée. En présence de Pd/C à 5 % nous avons obtenu un mélange dans lequel le produit de départ a disparu (plus de maximum d'absorption I.R. à 728 cm^{-1}, ni d'absorption de la lumière U.V.). Par chromatographie sur colonne d'alumine, nous avons séparé :

- une huile incolore, dont le spectre I.R. révèle des pics à 1742 cm^{-1} (F), 1705 cm^{-1} (F) : C=O, 1600 cm^{-1} (f) : C=C, 1070 cm^{-1} (F), 760 cm^{-1} et 700 cm^{-1} : phényle monosubstitué.

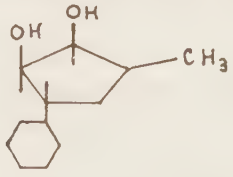
- un produit cristallisé (20%) répondant à la formule brute : $C_{12}H_{14}O_2$ montrant des maximums d'absorption I.R. à 3450 cm^{-1} (F) : OH 1745 cm^{-1} (F) : C=O non conjugué, 765 cm^{-1} (F) et 700 cm^{-1} (F) : phényle monosubstitué. Malheureusement le spectre de R.M.N. ne nous a pas permis d'élucider totalement la structure : on distingue un singulet (ce qui est surprenant) à 1,4 ppm (CH_3), un multiplet de 1,8 à 2,7 ppm (5H ?) un multiplet à 7,3 ppm (C_6H_5). Il est cependant possible qu'il s'agisse de :



L'hydrogénation du chloro-1 cyclopentène en présence de Platine Adams en milieu neutre ayant abouti à un mélange d'alcane et d'éther méthylique :

alors qu'en milieu acide (MeOH + HCl) le rendement en alcane est proche de 90 % (68), nous avons soumis notre chlorocyclopenténolone 19 à l'hydrogénation catalysée par le Pt Adams dans le méthanol chlorhydrique 0,01 N. Il y a eu deshalogénation, car le titre en HCl du milieu a augmenté. Il en résulte un mélange ayant un aspect gélatineux. Nous observons 4 taches par chromatographie sur couche mince de silice dont 2 peu éluées sont nettement prépondérantes. Le spectre U.V. ne montre aucun maximum d'absorption. En I.R. nous remarquons une large bande vers 3300 cm^{-1} due aux hydroxyles associés, une bande faible à 1725 cm^{-1} (C=O), une bande forte à 1450 cm^{-1} (C-H) et la disparition totale des bandes dues au groupement phényle (aucune bande vers 700 et 750 cm^{-1}).

Par recristallisation dans l'éther de pétrole nous avons séparé une gelée translucide due probablement aux liaisons hydrogène. Elle enferme dans ses mailles les impuretés ce qui explique l'analyse approchée (erreur égale à 1 % sur le dosage du carbone) qui nous a permis néanmoins de calculer la formule brute : $C_{12}H_{22}O_2$. Le rendement si l'on se réfère à cette formule est de 64 % en produit brut. Nous allons voir qu'il s'agit du cyclohexyl-3 méthyl-5 cyclopentanediol-1,2 32.

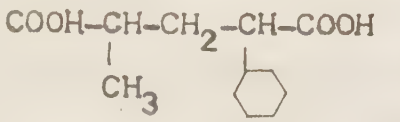


32

dans lequel les deux hydroxyles sont en cis, car il s'oxyde très vite par le tétracétate de plomb (69). On sait en effet depuis les travaux de Criegee et de ses collaborateurs (70b) que la réaction est 1000 fois plus rapide pour le cyclopentanediol-1,2-cis que pour le trans. Nous avons opéré dans les mêmes conditions que pour préparer l'aldéhyde adipique à partir du cyclohexanediol-1,2 cis (70a). Nous n'avons pas obtenu le dialdéhyde, mais le sel de plomb du diacide qui en I.R. ne montre pas de bande carbonyle, mais 2 larges bandes vers 1525 cm^{-1} (F) et

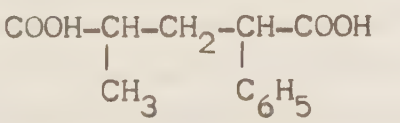
vers 1410 cm^{-1} (F) caractéristiques respectivement des vibrations d'allongement asymétrique et symétrique de la liaison C-O de l'ion carboxylate (88). Par addition d'acide chlorhydrique nous avons régénéré le diacide (Rdt = 45 %). Ce rendement sera porté à 85 % en utilisant le double de tétracétate de plomb puisque l'oxydation ne s'arrête pas au stade aldéhydique.

L'analyse correspond à la formule brute de l'acide cyclohexyl-2 méthyl-4 pentanedioïque 33 attendu



33

Il présente une bande carbonyle large à 1720 cm^{-1} et une très large bande due aux hydroxyles vers 2900 cm^{-1} dans laquelle on distingue des pics à 2860 et 2930 cm^{-1}. Ce diacide 33 est identique (spectres I.R. superposables) à l'authentique préparé à partir du méthyl-2 phényl-4 glutaronitrile 34 (cf Tableau V) obtenu par réaction de Michaël entre le cyanure de benzyle et le méthylacrylonitrile selon le brevet de Rogers décrivant la préparation de l' α-phénylglutaronitrile (71). L'hydrolyse de ce dinitrile 34 conduit au diacide 35 :



35

qui a été caractérisé par son analyse, ses spectres I.R. et de R.M.N. le signal dû au groupement méthyle est constitué d'un doublet de doublet : il y a couplage avec le proton du carbone 2 (J_{H,CH_3} = 6,5 Hz) et dédoublement occasionné par la présence des diastéréoisomères thréo et érythro comme nous pouvions le prévoir puisqu'avec le cyanure de benzyle comme réactif la réaction de Michaël forme généralement des produits de condensation diastéréoisomères (72).

L'hydrogénation de ce diacide 35 en solution dans le méthanol chlorhydrique en présence de Pt Adams, a donné le diester méthylique 36 de l'acide cyclohexyl-2 méthyl-4 glutarique dont la saponification nous a conduit au même diacide 33 que celui obtenu ci-dessus.

Cette hydrogénation du composé 19 suivie de l'oxydation par le tétracétate de plomb du produit de réduction aboutissant à l'acide mé-

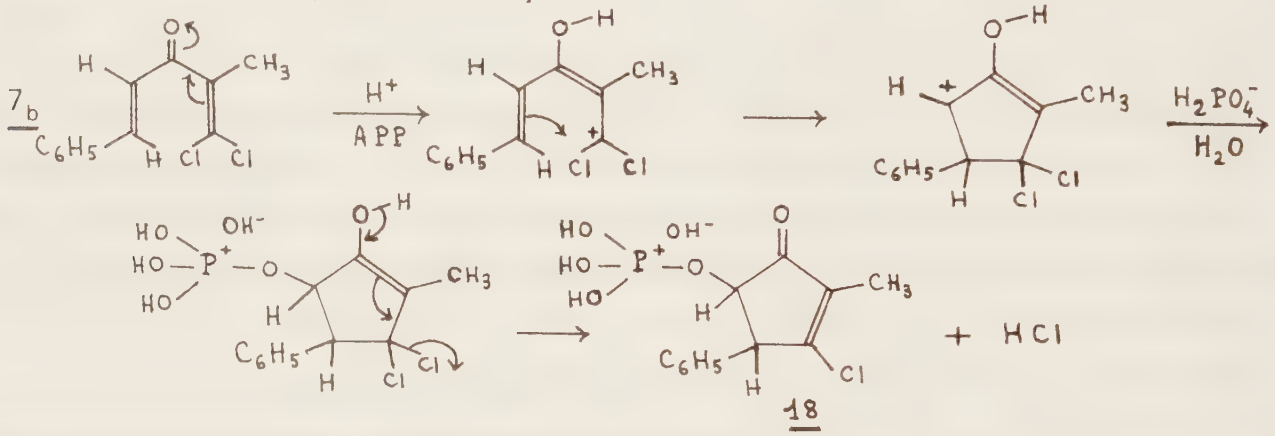
thyl-2 phényl-4 glutarique 33 apporte la certitude que le composé 19 est cyclopentanique.

Nous conclurons la première partie de ce quatrième chapitre en proposant pour la cyclisation de la dichloro-1,1 méthyl-2 phényl-5 pentadiène-1,4 one-3 7b dans l'acide polyphosphorique un mécanisme en trois étapes :

1) énolisation favorisée par les effets mésomères donneurs du chlore conduisant à la cyclisation,

2) fixation de l'ion phosphate,

3) élimination de HCl qui doit être facilitée par l'effet inducteur (+ I) du groupement méthyle :



18

Nous savons que dans les mêmes conditions avec la cétone 7a sans méthyle nous n'obtenons pas de produit cyclisé (cf Tableau III). Il est vraisemblable que cela est dû à la plus grande stabilité de la cétone 7a qui ne présente pas d'empêchement stérique à la résonance dans les conformations s-cis-s-cis et s-trans-s-cis (cf.diagrammes de Van der Waals pages 154 et 155).

- B -

Dans la deuxième partie de ce quatrième chapitre nous avons essayé de préparer les dihydro-5,6 alcoxy-4 pyrones-2 à l'aide de la réaction de Réformatsky.

Hauser, Puterbaugh (73) et d'autres auteurs (74, 75) ont étudié la réversibilité de la réaction de Réformatsky et montré l'importance de la réaction d'échange "métal-hydrogène" (M-H)

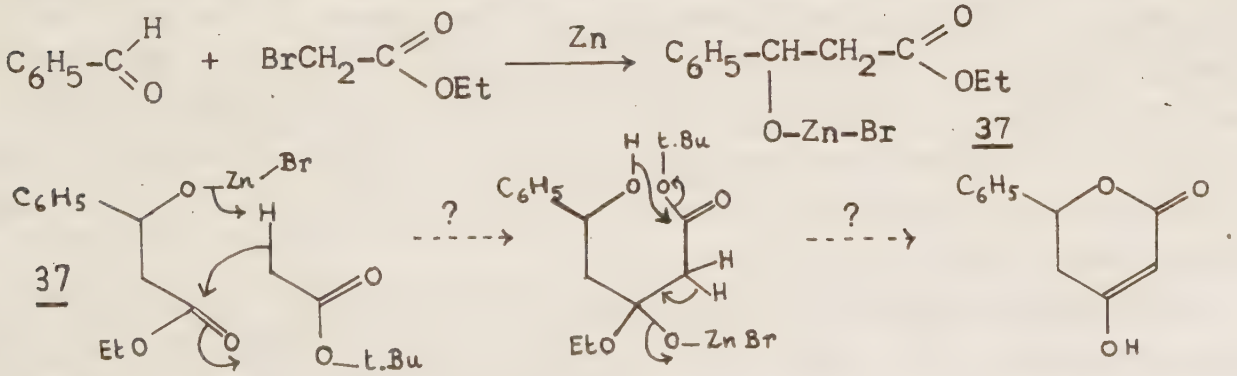
$$Ph\text{-}CO\text{-}CH_3 + MCH_2CO_2R \rightleftarrows Ph(CH_3)C(OM)\text{-}CH_2\text{-}CO_2R \quad (I)$$

$$MCH_2CO_2R \rightarrow PhCOCH_2M + CH_3\text{-}CO_2R$$

$$PhCOCH_2M + CH_3\text{-}CO_2R \rightarrow PhCOCH_2COCH_3 + R\text{-}O\text{-}M$$

La nature plus ou moins covalente de la liaison O-M de l'alcoolate joue un rôle essentiel. Le complexe (I) est d'autant plus stable que la liaison O-M est plus covalente.

Nous avons préparé l'organozincique 37 par réaction de Réformatsky entre le benzaldéhyde et le bromoacétate d'éthyle (76). Nous l'avons mis en présence d'acétate de tertio-butyle (77). Nous espérions que le carbanion de l'acétate de tertio-butyle formé par échange M-H attaquerait le carbonyle de la fonction ester, ce qui conduirait après hydrolyse acide à la fermeture du cycle lactonique selon le schéma :

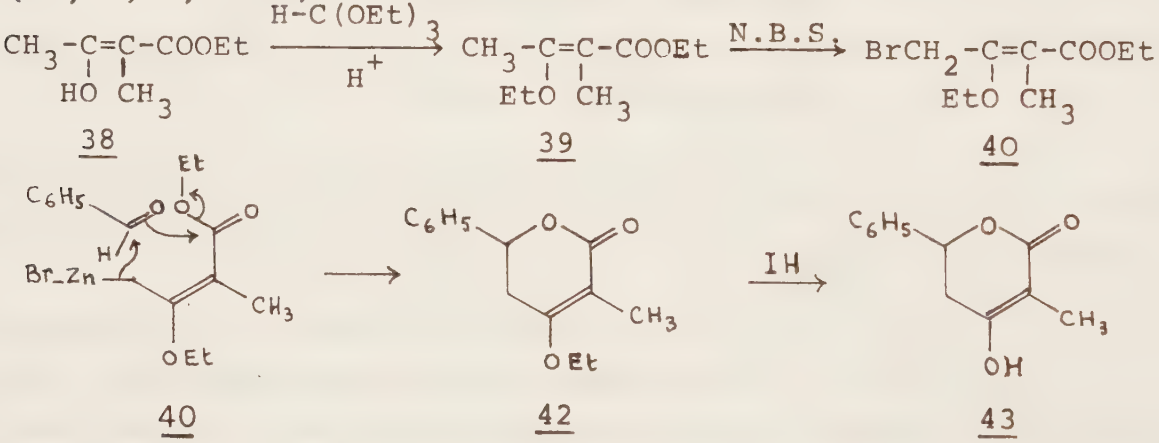


En fait après hydrolyse nous n'avons obtenu qu'un peu d'acide benzoïque dans la fraction acide. Il provient de l'oxydation au moment de l'extraction de l'excès d'aldéhyde benzoïque. Il n'y a aucun maximum d'absorption à 242 mμ qui pourrait être dû à la dihydro-5,6 phényl-6 hydro-

xy-4 pyrone-2 (12a). La fraction neutre est constituée par l'acétate de ter-butyle n'ayant pas réagi, par le β-hydroxy-ester C_6H_5-CHOH-CH_2-C(=O)-OEt (Rdt = 45 %) et par un résidu ambré résineux non distillable.

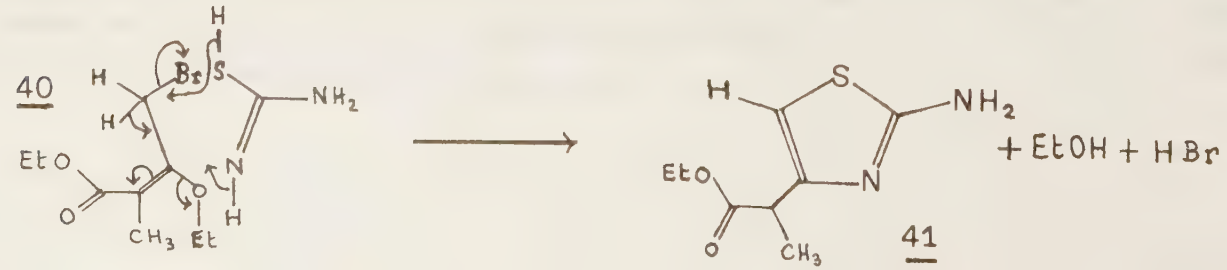
- C -

L'échec de la méthode relatée ci-dessus nous a amenés à appliquer à la préparation de la dihydro-5,6 hydroxy-4 méthyl-3 phényl-6 pyrone-2 43 la méthode générale de synthèse de dihydro-5,6 alcoxy-4 pyrones-2 dont nous avons exposé le principe au début de ce quatrième chapitre (3c, 5, 6, 8-11).



Selon le mode opératoire décrit par Ziegler (6), Wohl et Jaschinowski (7) Reid et Ruby (8) pour la préparation des bromo-4 éthoxy-3 crotonates d'éthyle ou de méthyle, nous avons préparé le bromo-4 éthoxy-3 méthyl-2 crotonate d'éthyle 40 en bromant par le N-bromosuccinimide (N.B.S.) l'éthoxy-3 méthyl-2 crotonate d'éthyle 39 provenant de l'éthérification selon le procédé de Blaise et Maire (78) du méthylacétylacétate d'éthyle (79) sous forme énolique 38 par l'ortho-formiate d'éthyle. L'éthoxy-3 méthyl-2 crotonate d'éthyle 39 a été caractérisé par son analyse, ses spectres U.V. et I.R..

Le crotonate bromé 40 se décomposant rapidement, a été caractérisé par ses spectres U.V., I.R. et de R.M.N. et par son produit de condensation avec la thiourée : l'(amino-2 thiazolyl-4)-2 propionate d'éthyle 41 préparé selon la technique décrite par Steude (80).



L'analyse, les spectres U.V. et de R.M.N. sont en bon accord avec la formule proposée pour ce dérivé caractéristique.

Par réaction de Réformatsky modifiée par Ziegler (6) entre le γ-bromo- β-éthoxy α-méthyl crotonate d'éthyle 40 et le benzaldéhyde en nous inspirant du mode opératoire décrit par Klohs, Keller et Williams (9) pour la préparation de la méthysticine, nous avons obtenu la dihydro-5,6 éthoxy-4 méthyl-3 phényl-6 pyrone-2 42 que l'acide iodhydrique selon la technique employée par Reid et Ruby (8) a hydrolysé en hydroxy-4 pyrone-2 43.

Les dihydro-5,6 pyrones-2 42 et 43 ont été caractérisées par leurs analyses et leurs spectres U.V., I.R. et de R.M.N. qui sont rassemblés dans le tableau XIII avec ceux de composés apparentés.

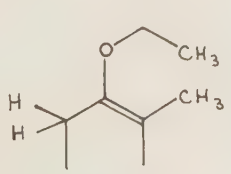
Des données de ce tableau il ressort :

- que le maximum d'absorption U.V. dû au cycle dihydro-5,6 hydroxy-4 pyrone-2 substitué en 5 ou en 6 ou en 5 et 6 (mais pas en 3) est de l'ordre de 242-243 mμ tandis que celui dû au cycle homologue alcoxy-4 se situe à une longueur d'onde légèrement plus courte, très généralement de l'ordre de 232 ± 5 mμ .

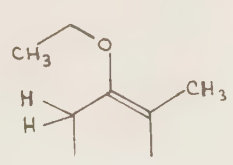
- que l'influence bathochromique d'un groupement méthyle en 3 sur le cycle dihydro-5,6 pyronique est variable passant de 6 à 9 ou 16 mμ selon les cas.

- enfin que la bande d'absorption I.R. du carbonyle lactonique α,β-insaturé se trouve à 1700 ± 5 cm^{-1} et celle de la double liaison à 1620 ± 5 cm^{-1}.

En ce qui concerne le spectre de R.M.N. de la pyrone 42, nous avons remarqué que les protons méthyléniques du groupement éthoxyle donnaient un signal constitué d'un quadruplet dédoublé. Le décalage est de 2Hz. On peut admettre à la suite des études sur les éthers d'énols que la conjugaison entre le doublet libre de l'oxygène et les électrons π de la double liaison assure la planéité de cette partie de la molécule et confère un certain caractère de double liaison à la liaison C-O, c'est-à-dire que l'enchaînement C=C-O-C peut adopter seulement les deux conformations (81,83) :



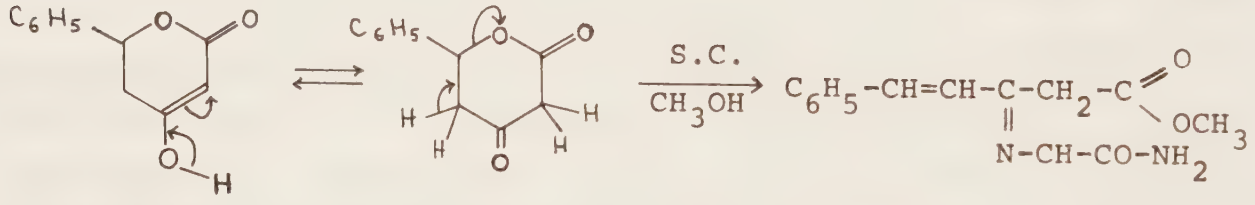
s-cis



s-trans

dans lesquelles l'environnement des protons méthyléniques est différent, entraînant pour eux un léger déplacement chimique.

En présence d'acétate de semi-carbazide la dihydro-5,6 hydroxy-4 méthyl-3 phényl-6 pyrone-2 43 conduit à un composé qui absorbe la lumière U.V. à 275 mμ et dont l'analyse correspond à la formule brute de la semi-carbazone plus une molécule d'eau. Avec la pyrone homologue non substituée sur le carbone 3 Reid et Ruby (8) ont obtenu dans les mêmes conditions la semi-carbazone de l'oxo-3 phényl-5 penténoate de méthyle par coupure du cycle et estérification de l'acide β-cétonique en milieu méthanolique :



alors que la dihydro-5,6 hydroxy-4 méthyl-6 pyrone-2 donne la semi-carbazone attendue (λ EtOH max = 265 mμ , ε = 26.000 (12c).

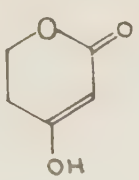
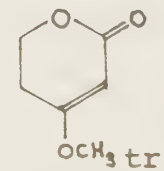
TABLEAU XIII	U.V.				I.R.			RMN		
	Solv.	λ_{max} mμ	ε	Réf.	solv.	ν cm^{-1}	Réf.	Solv.	∂ ppm	J_{Hz}
 méthyl-6	EtOH	239 242	12000 12000	12c						
diméthyl-3,6	"	245 249	13500 13500	12c						
diméthyl-6,6	"	243	9500	14						
diméthyl-5,5	"	243	9900	14						
triméthyl-5,5,6	"	243	9000	14						
(cyclopentène-2 yle)-6	"	242	23000	5						
phényl-6	"	242	10500	12a	Nujol	2500(F) OH énol 1575(F) β-dicétone sous forme énolique	8			
méthyl-3 phényl-6	"	251	8200		KBr	2640(F) OH énol 1605(FF) β-dicétone sous forme énolique		Deutéro Pyridine	2,2(s) CH_3 3(m) CH_2 5,55(dd) H du C_6 7,5(m) C_6H_5 7,85(s) OH énol	J_{H_5,H_6}=6,5
 méthyl-6	"	234	17000	12c						
	MeOH	235	12500	3b						
diméthyl-5,5	EtOH	237	10950	14						
triméthyl-5,5,6	"	236	10500	14						
(cyclopentène-2 yle)-6	"	234	25000	5						
phényl-6	"	235	12000	12a						

TABLEAU XIII (suite)

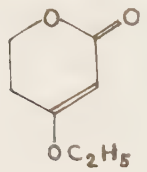
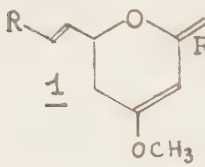
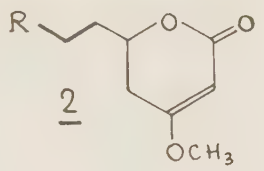
	U.V.				I.R. ν cm^{-1}						RMN		
	Solv	λmax mμ	ε	Réf	Solv.	C=O	C=C Δ_3	C=C aromatique	Phényle monosubstitué	Réf.	Solv.	∂ ppm	J_{Hz}
(cyclo-pentène-2 yle)-6	EtOH	234	29000	5									
phényl-6	"	236	28000	5									
méthyl-3phényl-6 	"	252 335	18500 1320		KBr	1685 (F)	1630 (F)	1580 (f) 1550 (F) 1495 (m)	745 (m) 690 (F)		$CDCl_3$	1,32 (t) CH_2-$\underline{CH_3}$ 1,83 (t) CH_3 du C_3 2,8 (dq) 2H du C_5 4,05 (dq) -O-$\underline{CH_2}$ 5,3 (dd) H du C_6 7,5 (s) C_6H_5	$\underline{CH_3}$, CH_2 = 7 CH_3, H_5 = 1,5 H_5, H_6 = 7,5
 R=phényl Kawaïne	MeOH	245	25700	3b	KBr	1700 (F)	1625 (F)	1595 (F) 1575 (m) 1490 (m)	748 (F) 690 (F)	3a			
1	EtOH	244	27550	1	Nujol	1704	1629			1			
R=p. méthoxyphényl	MeOH	263,5	26270	3b	KBr	1705 (F)	1620 (F)	1605 (F) 1575 (m) 1510 (m)		3a			
Dihydro-5,6 yangonine													
R = pipéronyl Méthysticine	MeOH	227,5 267	24500 14250	3b	KBr	1700 (F)	1625 (F)	1605 (m) 1510 (m)		3a			
	EtOH	226 264 305	24550 13500 8300	1	Nujol	1704	1626	1608		1			

TABLEAU XIII (suite)

	U.V.				I.R. ν cm^{-1}					
	Solv.	λ_{max} mμ	ε	Réf.	Solv.	C=O	C=C Δ_3	C=C aromatique	Phényle monosubstitué	Réf.
 2										
R = phényl	MeOH	235	11000	3b	KBr	1693 (F)	1625 (F)	1600 (m) 1495 (m)	742 (m) 688 (m)	3a
ou		260	2900							
Dihydro-7,8 Kawaïne	EtOH	234	12030	1	Nujol	1704	1629			1
R = p. méthoxyphényl	MeOH	227	19550	3b	KBr	1690 (F)	1615 (F)	1590 (f) 1510 (m)		3a
ou										
Tétrahydro5,6,7,8 yangonine		278	1700							
R = pipéronyl	MeOH	235	15300	3b	KBr	1705 (F)	1620 (F)	1590 (f) 1500 (m)		3a
ou										
Dihydro 7,8 méthysticine		287	4100							
	EtOH	233	16600	1	Nujol	1706	1621			1
		287	4270							

CHAPITRE IV

Partie expérimentale

- A -

Dichloro-1,1 propène : $CH_3-CH=CCl_2$, 9b, $C_3H_4Cl_2$ = 110,98

On porte à ébullition 1600 cm^3 de soude à 20% à laquelle on ajoute peu à peu en agitant 625g (3,8 moles) d'α,α,β-trichlorobutyraldéhyde 8 brut, préparé selon le mode opératoire de Ropp, Craig et Raaen[17]. Le dichloro-1,1 propène formé est entrainé à la vapeur d'eau au fur et à mesure (Eb = 75-90°). Après la fin de l'addition l'entrainement à la vapeur est poursuivi jusqu'à ce que la température de distillation atteigne 100°. Le distillat recueilli dans un ballon maintenu dans un bain d'eau glacée est décanté, séché sur chlorure de calcium anhydre et distillé.
On obtient 288g (Rdt = 73%) de dichloro-1,1 propène :

Eb = 77-78° $d_{18°}$ = 1,19

La littérature[84] indique :

Eb = 76°5 $d_{18°}$ = 1,175

Trichloro-4,4,4 méthyl-3 butanone-2 : $CH_3-CO-CH(CH_3)-CCl_3$ 10b

En agitant énergiquement on ajoute lentement 90g de chlorure d'aluminium finement pulvérisé à 120g (109 cm^3, 1,5 mole ≈ large excès) de chlorure d'acétyle fraîchement distillé, refroidi dans un bain d'eau glacée. On additionne ensuite à la température ambiante 60g (0,54 mole) de dichloro-1,1 propène 9b en 1h30. Il se fait un miel très épais. On maintient encore l'agitation durant 2h : il y a fluidification totale. On laisse alors reposer une nuit. On jette avec précautions le mélange sur 900 g de glace pilée en agitant. On décante et on extrait la phase aqueuse avec

du tétrachlorure de carbone. Les phases organiques réunies sont lavées à l'eau (pH = 5-6), séchées sur sulfate de sodium anhydre. Après évaporation du solvant sous vide partiel à une température inférieure à 30°, on distille sous pression réduite. On recueille 72,5 g de détone 10b (Rdt = 71%)

Eb_{15mm} = 81-82° $n_D^{18°5}$ = 1,479

Cette cétone s'altère très rapidement à l'air et également en ampoule scellée.

Analyse : $C_5H_7OCl_3$ = 189,48

Calc.%	C	31,70	H	3,74	Cl	56,12
Tr.		32,23		3,69		56,30

Spectre I.R. : bandes à 1725 cm^{-1}(F) : C=O, 1450 cm^{-1}(F), 818 cm^{-1}(FF), 785 cm^{-1}(FF) et 740 cm^{-1}(F) : C-Cl

La littérature[19] indique :

Eb_{16mm} = 84-87° n_D^{20} = 1,479

Spectre I.R. : 1724 cm^{-1}(F) : C=O

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : Poudre cristalline jaune

F(chloroforme-méthanol) = 157°

Analyse : $C_{11}H_{11}O_4N_4Cl_3$ = 369,60

Calc.%	C	35,74	H	3,00	N	15,16	Cl	28,78
Tr.		35,92		3,00		14,98		28,68

Spectre U.V. : (chloroforme) : λ_{max} = 355 mμ, ε = 23000

Dichloro-4,4 méthyl-3 butène-3 one-2 : $CH_3-CO-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CCl_2$ 11b

On ajoute 57g (0,3 mole) de trichloro-4,4,4 méthyl-3 butanone -2 10b à une solution de 31g (0,315 mole) d'acétate de potassium anhydre dans 250 cm^3 de méthanol. On porte à reflux pendant 5h. Par essorage on sépare 19,7g de chlorure de potassium (Rdt = 88%). On évapore la plus grande partie du méthanol et on jette dans l'eau. On extrait à l'éther. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre, évaporation de l'éther, on distille sous pression réduite.

On obtient 34,5g (Rdt = 75%) de liquide incolore d'odeur assez forte :

$Eb_{19mm} = 64°$ $\quad n_D^{20°} = 1,4915$

Analyse : $C_5H_6OCl_2 = 153,01$

Calc.%	C	39,25	H	3,95	Cl	46,34
Tr.		39,65		4,05		46,54

Spectre U.V : (éthanol) : λ_{max} = 245 mμ, ε = 4910

Spectre I.R.: bandes à 1706 cm^{-1}(F) avec épaulement à 1680cm^{-1} C=O, 1610 cm^{-1}(m), 1585 cm^{-1}(m) C=C conj., 1410 cm^{-1}(m), 1350 cm^{-1} (F), 1252 cm^{-1}(F), 1112 cm^{-1}(m), 900 cm^{-1}(F), 785 cm^{-1}(m) : C-Cl

La littérature[19] indique :

$Eb_{15mm} = 64-69°$ $\quad n_D^{20°} = 1,4822$

Spectre U.V. : (éthanol) : λ_{max} = 245 mμ , ε = 4600

Spectre I.R. : bandes à 1706 cm^{-1}(F) avec épaulement à 1681 cm^{-1} : C=O, 1613 cm^{-1}(m), 1587 cm^{-1}(m) : C=C, 781 cm^{-1}(m) : C-Cl.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : poudre cristalline orange

F(benzène-éther de pétrole) = 163° (vérifié)

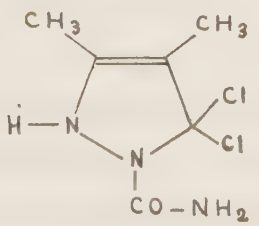
Analyse : $C_{11}H_{10}O_4N_4Cl_2 = 333,13$

Calc. %	C	39,70	H	3,02	N	16,82	Cl 21,29
Tr.		40,00		3,14		16,73	21,21

Spectre U.V.: (chloroforme) : λ_{max} = 363 mμ, ε = 22700

La littérature[19] indique : F(éthanol-chloroforme) = 198°.

Dichloro-5,5 diméthyl-3,4 pyrazoline-3 carboxamide-1 :



11'

Elle a été obtenue par chauffage 1/2h au bain-marie bouillant de la trichloro-4,4,4 méthyl-3 butanone-2 10b en présence de réactif à l'acétate de semi-carbazide :

F(eau) = 187-188° (décomp.) (Kofler)

Analyse : $C_6H_9ON_3Cl_2$ = 210,07

Calc.%	C	34,30	H	4,32	N	20,00	Cl 33,76
Tr.		34,50		4,24		20,24	33,98

Spectre U.V. : (éthanol) : λ_{max} = 249 mμ (max étalé), ε = 10900

Spectre I.R. : bandes à 3470 cm^{-1}(F) : N-H, 1740 cm^{-1}(F) : C=O 1660 cm^{-1}(m) : C=C, 1585 cm^{-1}(F) : NH_2.

Spectre de RMN :

($CDCl_3$: pas assez soluble)	(DMSO deutéré)
2,03 ppm (s)	1,98 ppm (s) 3H CH_3
2,05 ppm (s)	2,03 ppm (s) 3H CH_3
5,5 ppm (massif étalé)	6,31 ppm (large pic) 2H NH_2
8,2 ppm " "	9,3 ppm " " 1H N-H

Méthylacétylacétate d'éthyle : CH_3-CO-CH(CH_3)-$COOC_2H_5$: 12b

En maintenant la température du milieu réactionnel au-dessous de 25° on ajoute lentement 16g (0,105 mole) de dichloro-4,4 méthyl-3 butène-3 one-2 11b en solution dans 60 cm^3 d'alcool absolu à de l'éthylate de sodium préparé à partir de 12g (0,52 atome-g) de sodium et de 200 cm^3 d'alcool absolu. Du chlorure de sodium précipite. Après une nuit de repos on jette dans l'eau glacée et on acidifie avec 150 cm^3 environ d'acide sulfurique 2N puis on extrait à l'éther. La phase éthérée lavée à l'eau est séchée sur sulfate de sodium. Après évaporation du solvant, on distille sous pression réduite. On obtient 15,05g d'ester β-cétonique attendu : Rdt = 68%.

Eb_{20mm} = 80-81° $n_D^{21°}$ = 1,4183

La littérature indique :

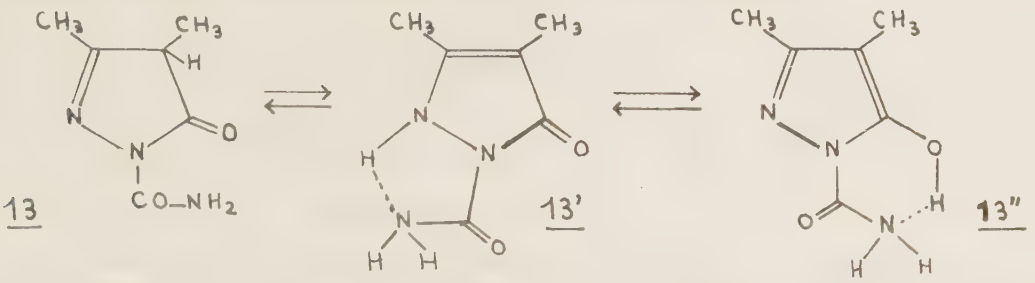
$^{(21)}Eb_{23mm}$ = 81-84° $^{(85)}n_D^{20°}$ = 1,4185

Spectre I.R. : bandes à 1745 cm^{-1}(F) : C=O ester, 1720 cm^{-1}(F) C=O, 1650 cm^{-1}(f) : carbonyle du groupement ester chelaté avec l'hydroxyle énolique (énolisation très faible), 1205 cm^{-1}(F): C-O.

Ce spectre est superposable à celui du produit authentique préparé selon le procédé de Mistryukov et Zelinskii[79].

La littérature[22] indique : Spectre I.R. (CCl_4): 1727 cm^{-1}(F) C=O, 1653 cm^{-1}(f) carbonyle de la forme énolique, 1200 cm^{-1}(F)

Diméthyl-3,4 oxo-5 pyrazoline-2 carboxamide-1



13 13' 13"

Aiguilles incolores préparées par condensation du méthylacétyl-acétate d'éthyle 12b avec le chlorhydrate de semi-carbazide selon Backer et Meyer[23] : Rdt = 76%.

F(eau) = 195° (Kofler)

La littérature[23] indique F(eau) = 194° (décomp.)

Spectre U.V. (éthanol) : λ_{max} = 215 et 272 mμ, ε = 13600 et 10100 respectivement.

Spectre I.R. : bandes à 3300 cm^{-1}(F) : NH_2 associés, 3180-2900 cm^{-1} (m, large), 1752 cm^{-1}(m) : C=O du groupement carboxamide, 1720 cm^{-1}(F) C=O non conj. du cycle, 1635 cm^{-1}(F) : $\geq$C=N, 1570 cm^{-1} (F).

Ces résultats sont attribuables à la structure 13.

Spectre de RMN :

(deuteroacétone)	(deutéropyridine)
1,73 ppm (s)	1,9 ppm (s) CH_3 du carbone 4
2,2 ppm (s)	2,13 ppm (s) CH_3 du carbone 3
2,7-2,8 ppm (s)	H de NH_2
	9,5 ppm (massif étalé) N-H ou O-H?

Ces résultats sont attribuables aux structures 13' ou 13"

Dichloro-4,4 diméthyl-2,3 butène-3 ol-2 :

$(CH_3)_2C(OH)-C(CH_3)=CCl_2$ 14b

A une solution d'iodure de méthylmagnésium préparé dans l'éther à partir de 3,6g (0,15 atome-g) et de 21,3g (0,15 mole) d'iodure de méthyle, on ajoute 50 cm^3 de benzène puis on distille l'éther jusqu'à ce que la température de distillation atteigne 75°. En agitant et en maintenant le milieu réactionnel dans un bain d'eau glacée on additionne en 2h une solution de 16,6 g (0,108 mole)

de dichloro-4,4 méthyl-3 butène-3 one-2 11b dans 80 cm^3 de benzène. L'agitation est poursuivie pendant 1h puis on laisse reposer une nuit à température ambiante. On hydrolyse par une solution saturée de chlorure d'ammonium en maintenant la température au-dessus de 10°. On décante la phase organique et on extrait la phase aqueuse avec du benzène. Après séchage sur sulfate de sodium, évaporation du benzène, on distille sous pression réduite. On obtient 17g de l'alcool 12b attendu : Rdt = 92%.

Eb_{18mm} = 78-81°

Le distillat s'altère rapidement. Il devient gris violacé : l'analyse n'a pu être effectuée.

Spectre I.R. : large bande à 3900 cm^{-1}(F) : OH, bande à 1620 cm^{-1}(F) : C=C.

Dinitro-3,5 benzoate :

Il est préparé selon la méthode de Brewster et Ciotti : cf. chapître I, réf.(32) et préparation du dinitro-3,5 benzoate du dichloro-5,5 méthyl-4 pentadiène-2,4 ol-1.

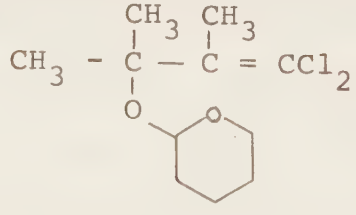
Poudre cristalline incolore.

F(éther de pétrole) = 115°

Analyse : $C_{13}H_{12}O_6N_2Cl_2$ = 363,15

Calc. %	C	42,99	H	3,33	N	7,72	Cl	19,53
Tr.		42,97		3,44		7,53		19,71

Dichloro-1,1 diméthyl-2,3 (tétrahydropyrannyl-2 oxy)-3 butène-1



15b

Dans le mélange de 8,5g (0,05 mole) de dichloro-4,4 diméthyl-2,3 butène-3 ol-2 14b et de 6,7g (0,08 mole) de dihydropyranne, on ajoute 2 gouttes d'acide chlorhydrique concentré. On observe un léger échauffement. On laisse reposer 5 jours à température ambiante. A la solution devenue jaune on ajoute de l'éther. On lave la solution étherée avec de la soude 2N puis avec de l'eau.

Après séchage sur sulfate de sodium anhydre, évaporation de l'éther au bain-marie, on distille sous pression réduite. Le liquide mousse considérablement. On recueille 8,5g (Rdt = 67%) de liquide incolore qui se conserve mal, même en ampoule scellée à 0°.

$Eb_{18\ mm}$ = 143° $n_D^{19°}$ = 1,5010

Analyse : $C_{11}H_{18}O_2Cl_2$ = 253,17

Calc.%	C 52,18	H 7,16	Cl 28,01
Tr.	51,91	7,17	26,97

Traitement du dichloro-1,1 diméthyl-3,3 (tétrahydropyrannyl-2 oxy) -3 butène-1 15b par la potasse méthanolique en excès :

2,26g (0,009 mole) de l'éther tétrahydropyrannylé 15b sont chauffés à reflux pendant 18h dans 13 cm^3 de KOH méthanolique 4M (0,05 mole). On n'observe pas de précipitation de KCl. On jette dans l'eau, on acidifie avec de l'acide chlorhydrique. On extrait à l'éther. La phase éthérée est extraite par une solution saturée de bicarbonate de sodium. La solution bicarbonatée ne précipite pas par addition d'acide chlorhydrique. Après lavage à l'eau de la phase éthérée, séchage sur carbonate de potassium anhydre, évaporation du solvant, on distille sous pression réduite et on récupère 1,8g (soit 80%) d'éther tétrahydropyrannylé 15b :

Eb_{13mm} = 130-135° $n_D^{19°5}$ = 1,4995

Dichloro-4,4 butène-3 one-2 : $CH_3COCH{=}CCl_2$ 11a

Elle a été préparée à partir du chlorure de vinylidène selon le mode opératoire décrit par M. Julia[18]

Semi-carbazone :

F(eau) = 170-171° (décomp.)

La littérature[92] indique : F(méthanol) = 169-170°

Spectre U.V. (éthanol) : λ_{max} = 275 mμ, ε = 21700

Spectre de RMN :

($CDCl_3$: produit pas assez soluble)	(DMSO deuteré)
2,1 ppm (s)	2,03 ppm (s) 3H CH_3
5,5 ppm (massif étalé)	3,5 ppm (massif étalé) 2H NH_2
6,52 ppm (s)	6,73 ppm (s) 1H H vinylique
8,5 ppm (massif?)	9,53 ppm (s) 1H N-H

Dichloro-1,1 phényl-5 pentadiène-1,4 one-3 :

C_6H_5-CH=CH-CO-CH=CCl_2 : 7a

Maintenu dans un bain d'eau glacée, un mélange de 59g (0,425 mole) de méthyldichlorovinylcétone 11a et de 48g (0,46 mole) d'aldéhyde benzoïque, est traité pendant une heure par un courant d'acide chlorhydrique desséché par barbotage dans de l'acide sulfurique concentré et passage dans une colonne remplie de granulés de chlorure de calcium anhydre. Le milieu réactionnel devient rouge. On laisse reposer une nuit à température ambiante puis on jette sur de la glace pilée. On extrait à l'éther. La phase organique est lavée soigneusement à l'eau jusqu'à obtention d'un pH voisin de 5. On agite alors la solution étherée pendant 3h avec 80 cm^3 d'une solution de bisulfite de sodium (d = 1,32-1,33). On sépare par essorage la combinaison bisulfitique de l'aldéhyde benzoïque en excès. On rince à l'éther. La solution étherée est lavée plusieurs fois à l'eau, puis séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après évaporation de l'éther, on obtient 78g (Rdt = 81%) de cétone 7a qui cristallise.

Aiguilles jaunes, F(éthanol) = 51°

Analyse : $C_{11}H_8OCl_2$ = 227,11

Calc.%	C	58,16	H	3,55	Cl	31,23
Tr.		58,26		3,57		31,19

Spectre U.V. (éthanol) :

λ_{max} = 230 et 317 mμ, ε = 6600 et 18400 respectivement

Spectre I.R. (fondu) : bandes à 1667 cm^{-1}(m), 1645 cm^{-1}(F) C=O, 1608 cm^{-1} (F), 1563 cm^{-1}(F) : C=C, 1480 cm^{-1}(f), 1440 cm^{-1}(m), 1325 cm^{-1}(F), 1190 cm^{-1}(F), 1095 cm^{-1}(F), 975 cm^{-1}(F) : CH=CH trans 763 cm^{-1}(m) et 695 cm^{-1}(F) : phényle monosubstitué et C-Cl.

Spectre de RMN ($CDCl_3$) :

6,68 ppm doublet 1H H du carbone 4 $J_{H_4H_5}$ = 16 Hz
6,85 ppm singulet 1H H " 2
7,4 ppm multiplet 5H phényle
7,55 ppm doublet 1H H du carbone 5

La littérature[20b] indique :

F(méthanol) = 50-51°

Spectre I.R. (CCl_4) : bandes à 1680 cm^{-1}, 1660 cm^{-1} : C=O, 1608 cm^{-1}, 1576 cm^{-1} : C=C.

Spectre de RMN (CCl_4) : 6,83 ppm : $CH=CCl_2$ et $J_{H,H\ trans}$ = 16 Hz

Dinitro-2,4 phénylhydrazone :

Poudre cristalline rouge

F($CHCl_3$ + méthanol) = 216°

Analyse : $C_{17}H_{12}O_4N_4Cl_2$ = 407,21

Calc. %	C	50,14	H	2,97	N	13,76	Cl	17,41
Tr.		49,84		3,35		13,71		16,81

Spectre U.V. ($CHCl_3$) :

λ_{max} = 309 et 397 mμ ε = 10800 et 29050 respectivement

Dichloro-1,1 méthyl-2 phényl-5 pentadiène-1,4 one-3 :

$C_6H_5-CH=CH-CO-C(CH_3)=CCl_2$ 7b

On opère comme ci-dessus pour la préparation de la cétone 7a A partir de 15,3g (0,1 mole) de dichloro-4,4 méthyl-3 butène-3 one-2 11b on obtient 21,7g (Rdt = 90%) de cétone 7b.

Fines aiguilles jaune pâle. F(éthanol) = 61°

Analyse : $C_{12}H_{10}OCl_2$ = 241,11

Calc. %	C	59,77	H	4,18	Cl	29,41
Tr.		59,67		4,31		29,52

Spectre U.V. (éthanol) :

λ_{max} = 227 et 304 mμ ε = 9200 et 21900 respectivement

Spectre I.R. : bandes à 1640 (F) : C=O, 1615 (F), 1587 (F), 1570 (m) : C=C, 1440 (m); 1265 (F), 1125 (F), 985 (F) : CH=CH trans, 905 (F), 770 (F) et 715 cm^{-1} (F) : phényle monosubstitué et C-Cl.

Spectre de RMN ($CDCl_3$) :

2,08 ppm	singulet	3H	méthyle
6,81 ppm	doublet	1H	H du carbone 4 J_{H_4,H_5} = 16 Hz
7,5 ppm	multiplet	5H	phényle
7,6 ppm	doublet	1H	H du carbone 5

Dinitro-2,4 phénylhydrazone :

Aiguilles rouge orangé. F(chloroforme-méthanol) = 244-245°

Analyse : $C_{18}H_{14}O_4N_4Cl_2$ = 421,24

Calc. %	C	51,32	H	3,35	N	13,30	Cl	16,83
Tr.		51,19		3,34		13,11		16,35

Spectre U.V. ($CHCl_3$) :

λ_{max} = 315 et 395 mμ ε = 13400 et 35500 respectivement

Traitement de la dichloro-1,1 phényl-5 pentadiène-1,4 one-3 7a et de la dichloro-1,1 méthyl-2 phényl-5 pentadiène-1,4 one-3 7b par différents milieux acides :

L'acide polyphosphorique : APP utilisé a été préparé selon Deno et Chafetz[86] en ajoutant peu à peu 200 cm^3 d'acide phosphorique à 85% à 300g d'anhydride phosphorique maintenu dans un bain d'eau glacée et protégé de l'humidité, puis en chauffant le mélange à 100° pendant 5h en agitant.

Mode opératoire :

Les expériences et leurs résultats sont rassemblés dans les tableaux ci-dessous.

Après avoir jeté le milieu réactionnel dans l'eau glacée, les extractions à l'éther et à l'acétate d'éthyle ne sont pratiquées parfois qu'après un temps de repos dans l'eau mentionné dans les tableaux.

Dans le cas des manipulations dans l'acide acétique, on lave plusieurs fois la phase organique avec une solution saturée de bicarbonate de sodium pour éliminer la plus grande partie de l'acide acétique. On ne commence à conserver les solutions bicarbonatées que lorsqu'elles précipitent par addition d'acide chlorhydrique. Le phosphate 18 cristallise lentement au réfrigérateur, il est essoré et séché à l'air. Les eaux-mères sont extraites par l'acétate d'éthyle, car elles contiennent une quantité non négligeable de phosphate 18.

Réactifs	Concentration en cétone 7a ou b	Temps de Reflux	Produits obtenus à partir des cétones 7a			7b
CH_3COOH + 2% H_3PO_4 10 M	1%	5h				7b : expérience suivie par spectrographie U.V. pas de changement du spectre en fonction du temps
CH_3COOH + 1% H_2SO_4 à 2%	0,5%	20h				"
CH_3COOH + 10% $HClO_4$ conc.	1%	20h				"
CH_3COOH + HCl conc. + H_2O 20 / 1 / 0,5 en volume	1%	16h				"
"	2%	21h	Soluble dans $NaHCO_3$: 0	Soluble dans NaOH N : 0	Neutre : 98% Benzylidène acétone 17	
HCOOH	1%	16h	0	0	89% Benzylidène acétone 17	"
Dioxanne + 2% H_2SO_4 à 20%	2%	23h	7a : Aucun changement du spectre U.V. en fonction du temps			"

Température	Concentration en cétone 7a ou b	Temps	Temps de repos dans l'eau après réaction	Dégagement gazeux	Produits obtenus par traitement par H_2SO_4 conc. des cétones			
					7a	7b		
20° ou 70°	20%	1h	0	0	95% cétone 7a			
70-80°	"	10mn	0	+		Sol. ds $NaHCO_3$	Sol. ds NaOH N	Neutre
						4,8% gomme brune	3%gomme brune	33% 7b
100°	"	1h	15h	+		4,5% gomme brune	1,5% gomme b.	3,7% gomme
						λ^{EtOH}_{max} : 253 mμ	250 mμ	258 mμ
						$\lambda^{EtOH}_{éplt}$ -	300 mμ	289 mμ
						Minéralisation		
						La solution aqueuse acide reste brune après extraction		
100° / 135-140°	"	1h + 1h	15h	0 +	1% gomme brune soluble dans les solvants organiques Minéralisation			

Réactifs contenant 5% en poids de cétone 7a ou b	Température	Conditions opératoires	Temps	Temps de repos ds l'eau après réaction	Produits obtenus à partir des cétones (*) 7a			7b		
					Sol. ds $HNaCO_3$	Sol. ds NaOH 5N	Neutre	Sol. ds $HNaCO_3$	Sol. ds NaOH 5N	Neutre
APP+ 10% H_2SO_4 conc.	70-75°	p. réduite	3h	0		0	40% 7a			
" "	70°	-	1h	0					≃ 0	25% 7b
APP+ 5% H_2SO_4 conc.	60°	-	20mn	0					≃ 0	50% 7b
" "	70°	-	45mn à 1 ou 2h	0					≃ 0	10-25% 7b
" "	80°	-	15h	0		0	gommes			
" "	65-70°	p. réduite	1/2h	0				20% (40%) 18	≃ 0	51% 7b
" "	70-75°	"	1h15mn	0				35% (43%) 18	≃ 0	22% 7b brut
" "	65° + 80°	"	45mn +15mn	0				25% (50%) 18	≃ 0	50% 7b brut
" "	70-72°	"	3h	48h	0,6% gomme brune	≃ 0	72% 7a brut			
" "	65-70° +85-95° + 90°	"	1h + 1h + 3h	15h	0	≃ 0	0 (minéralisation)			
" "	70°	"	20mn	15h				10% (52%) 18	≃ 0	80% 7b
" "	70-72°	"	45mn	15h				38% (68%) 18	≃ 0	44% 7b
" "	70-72°	"	1h	15h				38% (70%) 18	≃ 0	45% 7b
" "	75°	"	45mn	48h				42% (74%) 18	≃ 0	44% 7b brut

(*) Les chiffres de rendement entre parenthèses sont calculés en tenant compte de la récupération en produit de départ.

(Suite)

Réactifs contenant 5% en poids de cétone 7a ou b	Température	Conditions opératoires	Temps	Temps de repos ds l'eau après réaction	Produits obtenus à partir des cétones (*) 7a			7b		
					Sol. ds $HNaCO_3$	Sol. ds NaOH 5N	Neutre	Sol. ds $HNaCO_3$	Sol. ds NaOH 5N	Neutre
APP+ 5% H_2SO_4 conc.	75°	p. réduite	45mn	48h				42%(74%) 18	≃ 0	44% 7b brut
" "	75-80°	"	1h	15h				30% 18	0	23% gomme brune
" "	65°	"	2h	15h				34%(59%)	0	43% 7b brut
" "	80°	sous N	1h	15h				0	0	15% gomme
APP	80-85°	p. réduite	1h15mn	0				26% 18	0	huile noire
"	65°	sous N	1h	15h				16%(26%) 18	0	40% 7b
"	65-70°	"	2h1/2	15h				34%(64%) 18	0	34% 7b brut
"	55-60°	"	5h1/2	15h				30%(68%) 18	0	55% 7b brut
"	20°	-	2h	15h	0	0	90% 7a			
"	70°	p. réduite	2h	15h	0,1%huile λ_{max}=248 317	0,1%huile	90%7a brut			
"	65°	"	4h	15h				38% 18	0	gomme brune
"	65-70°	"	5h	15h				45% 18	0	"

(*) Les chiffres de rendement entre parenthèses sont calculés en tenant compte de la récupération en produit de départ.

Benzylidèneacétone : C_6H_5-CH=CH-CO-CH_3 17

Spectre U.V. (éthanol) : λ_{max} = 288 mμ, ε = 22000

La littérature[37b] indique : λ_{max} = 286 mμ, ε= 22500

Spectre I.R. : superposable avec celui d'un échantillon commercial : bandes à 1690 (m), 1670 (F) C=O conj., 1625 (m), 1610(F) : doubles liaisons, 972 (F) CH=CH trans, 745 (F) et 688 cm^{-1}(F) : phényle monosubstitué.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone :

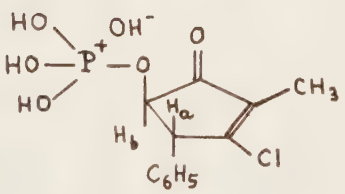
F(acétate d'éthyle) = 224°

Spectre U.V. ($CHCl_3$) : λ_{max}= 307 et 396 mμ , ε = 15000 et 33100 respectivement

La littérature[31] indique : F(acétate d'éthyle) = 229°

Spectre U.V. ($CHCl_3$) : λ_{max} = 395 mμ, ε = 34000

Phosphate de chloro-4 méthyl-3 oxo-2 phényl-5 cyclopentène-3 yle :



18

F(benzène) : 103-104°

Poudre cristalline incolore peu soluble dans les solvants en particulier l'éther, donnant un précipité jaune par chauffage dans du réactif nitromolybdique obtenu par mélange à parties égales d'une solution de molybdate d'ammonium à 10% dans de l'ammoniaque à 2%, et d'une solution d'acide nitrique à 30%.

Dosage au pHmètre de 0,2005g :

6,2 cm^3 de NaOH N/10 sont nécessaires pour neutraliser la 1ère acidité.

12,4 cm^3 de NaOH N/10 sont nécessaires pour neutraliser la 1ère + la 2ème acidité.

pK_1 = 2,3 pK_2 = 6,6

Masse moléculaire = 322

Analyse : $C_{12}H_{14}O_6PCl$ = 320,66

Calc.%	C	44,94	H	4,41	P	9,66	Cl	11,05
Tr.		45,03		4,51		9,84		11,15

Spectre U.V. (éthanol) : λ_{max} = 242 mμ , ε = 13450

Spectre I.R. : bandes à 3410 cm^{-1}(F) : OH, 1713(F) C=O, 1620 (F) doubles liaisons, 1200 (F), 1180 (F), 1135 (F), 1035 (F), 1020 (F), 967 (F), 762 (m) et 692 cm^{-1}(m) : phényle monosubstitué et C-Cl.

Spectre de RMN (CD_3-CO-CD_3) :

1,9 ppm	doublet	3H	méthyle	J_{CH_3,H_a} = 2,5 Hz
4,3 ppm	quintuplet (*)	1H	H_a	$J_{H_a,H_b\ trans}$ = 2,5 Hz
4,77ppm	doublet de doublet	1H	H_b	J_{P,H_b} = 11,5 Hz
6,33ppm	singulet	4H	OH	
7,35ppm	"	5H	C_6H_5	

(*) le doublet de quadruplet attendu se transforme en quintuplet par suite de l'égalité des couplages.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone :

Poudre cristalline rouge.

F(chloroforme + méthanol) = 206-208° (décomp.) (Kofler)

Analyse : $C_{18}H_{18}O_9N_4PCl$ = 500,78

Calc. %	C	43,17	H	3,62	N	11,19	P	6,18	Cl	7,08
Tr.		43,27		3,60		11,27		6,36		7,17

Spectre U.V. (chloroforme) :

λ_{max} = 260 et 382 mμ , ε = 4000 et 7600 respectivement

Traitement du phosphate 18 par la soude :

On porte à 80-85° pendant 1h une solution de 0,300g de phosphate 18 dans 30 cm^3 de soude 0,1N. Après refroidissement, acidification par HCl, extraction par l'acétate d'éthyle, la phase organi-

que est extraite par une solution saturée de bicarbonate de sodium, dont l'acidification permet de récupérer 0,075g de phosphate 18 inchangé (25%) : F(benzène) = 104°.
La phase neutre, séchée sur sulfate de sodium anhydre et évaporée, est constituée par 0,150g de gommes.
La même expérience avec de la soude à 20% conduit à 0,195g de gommes.

Traitement du phosphate 18 par le réactif nitromolybdique:

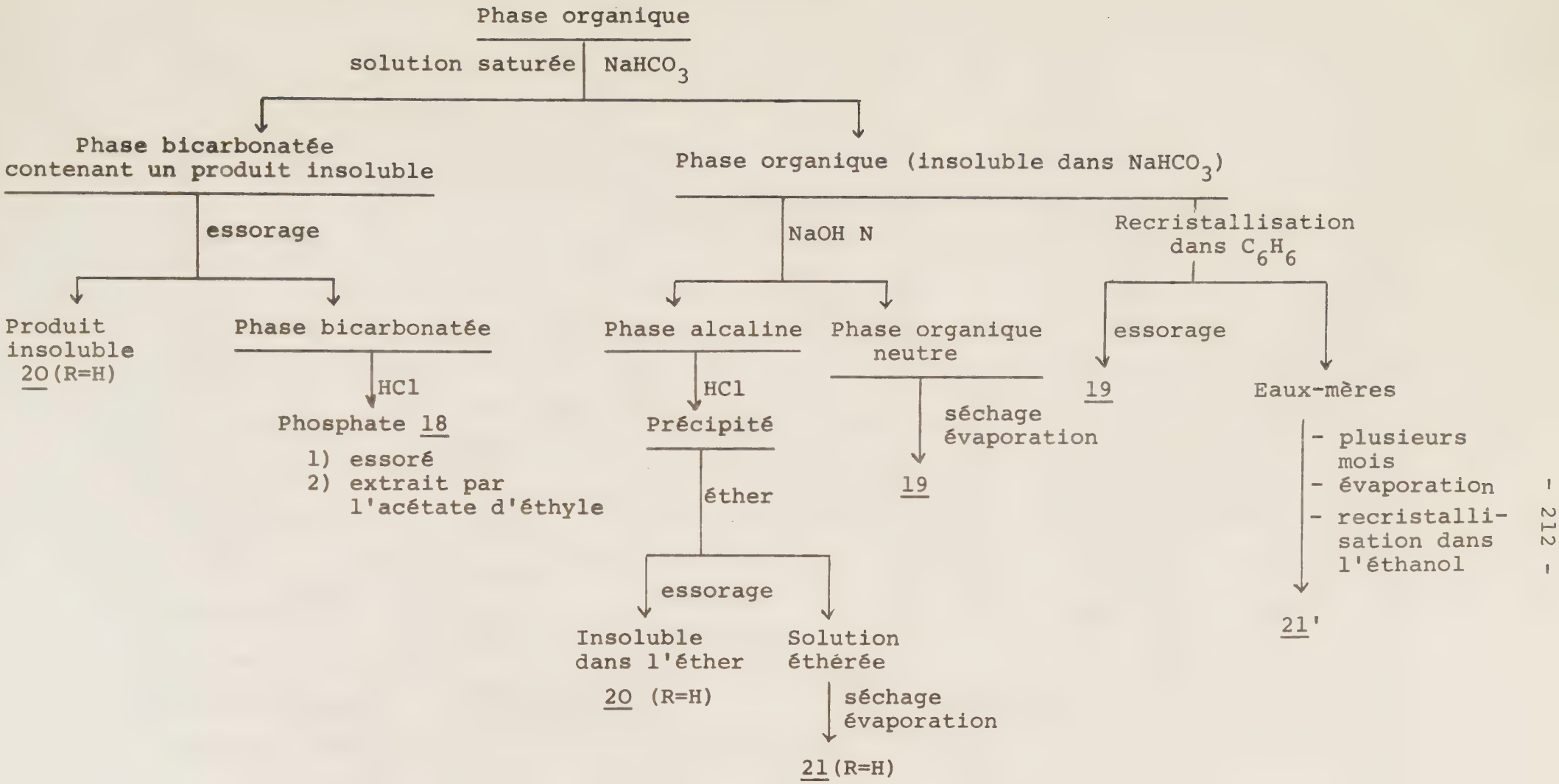
On chauffe pendant 1h à 70°, 0,320g (0,001 mole) de phosphate 18 dans 60 cm^3 de réactif nitromolybdique préparé comme ci-dessus (cf. paragraphe phosphate 18). Le précipité jaune est abondant. On extrait par l'éther et l'acétate d'éthyle. Par extraction de la phase organique par une solution saturée de bicarbonate de sodium, puis acidification de la phase alcaline par HCl, aucun précipité n'apparait.

La phase organique est alors lavée par une solution saturée de NaCl, séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après évaporation des solvants, on obtient 0,044g de produit cristallisé identique (F, spectres) au composé 19 (Rdt = 20%) décrit ci-dessous préparé par hydrolyse acide du phosphate 18.

Le phosphate 18 non hydrolysé est donc resté dans la phase aqueuse sous forme de précipité jaune de phosphomolybdate.

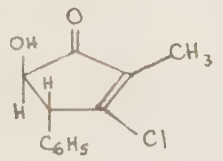
Hydrolyse du phosphate 18 par les acides :

On porte à reflux 8h le phosphate 18, soit dans l'acide chlorhydrique 0,5N, soit dans l'acide sulfurique 0,5N (cf. tableau). Après repos d'une nuit à température ambiante, on extrait de nombreuses fois à l'éther et à l'acétate d'éthyle. Le schéma suivant résume les opérations de séparation effectuées. Avant évaporation, les phases organiques sont lavées avec une solution saturée de NaCl, puis séchées sur sulfate de sodium anhydre. Les produits obtenus sont décrits ci-après. La prolongation du reflux n'améliore pas les rendements.


Phase organique
solution saturée
$NaHCO_3$
Phase bicarbonatée contenant un produit insoluble
essorage
Produit insoluble 20 (R=H)
Phase bicarbonatée
HCl
Phosphate 18
1) essoré
2) extrait par l'acétate d'éthyle
Phase organique (insoluble dans $NaHCO_3$)
NaOH N
Recristallisation dans C_6H_6
Phase alcaline
Phase organique neutre
essorage
19
HCl
Précipité
séchage évaporation
19
Eaux-mères
- plusieurs mois
- évaporation
- recristallisation dans l'éthanol
21'
éther
essorage
Insoluble dans l'éther
20 (R=H)
Solution éthérée
séchage évaporation
21 (R=H)

Produit de départ	Conditions opératoires	Produits obtenus							
Phosphate 18	Reflux 8h dans	Phosphate 18 récupéré		19		20 (R=H)		21 (R=H)	
8,5g (0,0265 mole)	200 cm^3 H_2SO_4 0,5N	3,74g	44%	1,22g	21%	0,120g	2,5%	0,650g	12%
15,2g (0,0475 mole)	500 cm^3 HCl 0,5N	6,20g	41%	2,50g	24%	0,340g	4%	1,3g	14%

Chloro-3 méthyl-2 hydroxy-5 phényl-4 cyclopentène-2 one-trans



19

Poudre cristalline incolore, F(benzène-éther de pétrole) 144°

Test au nitrate d'argent alcoolique[35] : La solution de 0,04g de cétone 19 dans 2 cm^3 de solution alcoolique de $AgNO_3$ à 2% reste limpide même après ébullition.

Analyse : $C_{12}H_{11}O_2Cl$ = 222,66

Calc. %	C 64,73	H 4,98	Cl 15,92
Tr.	64,88	5,08	15,48

Spectre de masse : pics de masse

222 : P pic parent
224 : P + 2 : intensité = 1/3 P : ^{37}Cl
187 : P-Cl : très intense
91 : intense C_6H_5-CH + H
90 : " C_6H_5-CH
77 : " C_6H_5

Spectre U.V. (éthanol) : λ_{max} = 242 mμ, ε = 13900

Spectre I.R. : bandes à 3392 (F) : OH, 1715 (F) : C=O, 1635 (F) : C=C, 782 (f), 763 (m), 727 (m) et 702 cm^{-1}(m) : C_6H_5 et C-Cl

Spectre de RMN ($CDCl_3$)

1,9 ppm doublet 3H CH_3 J_{CH_3,H_4} = 2,5 Hz

3,5 ppm " 1H OH (∂ variable par dilution) $J_{H_5,OH}$ = 3 Hz

3,95 ppm quintuplet 1H H du carbone 4 J_{CH_3,H_4} = 2,5 Hz
J_{H_4,H_5} = 2,5 Hz

4,25 ppm triplet déformé 1H H du carbone 5 $J_{H_5,OH}$ = 3 Hz
J_{H_4,H_5} = 2,5 Hz

7,3 ppm multiplet 5H C_6H_5

Semi-carbazone :

Poudre cristalline incolore, F(éthanol) = 252-254° décomp. (Kofler)

Analyse : $C_{13}H_{14}O_2N_3Cl$ = 279,71

Calc. %	C	55,82	H	5,04	N	15,02	Cl	12,68
Tr.		55,73		4,98		14,77		12,62

Spectre U.V. (éthanol) : λ_{max} = 276 mμ, ε = 24700

Dinitro-2,4 phénylhydrazone :

Poudre cristalline jaune orangé : F(méthanol) = 244° décomp. (tube capillaire) = 255° (Kofler)

Analyse : $C_{18}H_{15}O_5N_4Cl$ = 402,78

Calc. %	C	53,67	H	3,75	N	13,91	Cl	8,80
Tr.		54,10		3,67		14,01		8,88

Spectre U.V. (chloroforme) : λ_{max} = 392 mμ, ε = 28050

α-Naphtyluréthane :

Poudre microcristalline incolore : F (ligroïne 100-120°)= 146

Analyse : $C_{23}H_{18}O_3NCl$ = 391,83

Calc. %	C	70,50	H	4,63	N	3,57	Cl	9,05
Tr.		70,41		4,66		3,75		8,92

Spectre U.V. (éthanol) : λ_{max} = 283 mμ, ε = 6500

Spectre I.R. : bandes à 3400 (m) : N-H, 1740 (F) : C=O de l'uréthane, 1715 (F) : C=O de la cyclopenténone, 1630 (m) : C=C, 1200 cm^{-1}(F).

Dinitro-2,4 phénylhydrazone de l'α-naphtyluréthane :

Poudre cristalline rouge.

F(acétate d'éthyle-éthanol) = 211-212° décomp. (tube capillaire)

F " " " = 224° (Kofler)

Analyse : $C_{29}H_{22}O_6N_5Cl$ = 571,96

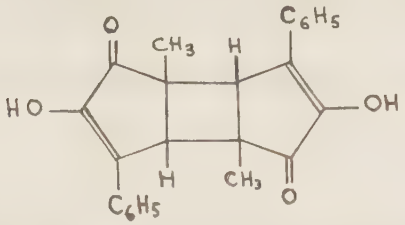
Calc. %	C	60,89	H	3,88	N	12,24	Cl	6,20
Tr.		60,55		3,86		12,32		6,01

Spectre U.V. (chloroforme) : λ_{max} = 380 mμ, ε = 27000

Spectre I.R. : pas de bande vers 1710 cm^{-1}

bandes à 1740 cm^{-1}(F) C=O de l'uréthane, 1613 cm^{-1}(F) et 1587 cm^{-1}(F) : C=C conj.

Tricyclo [5.3.0.$O^{2,6}$] dihydroxy-4,9 diméthyl-2,7 diphényl-5,10 décadiène-4,9 dione-3,8 :



20 (R=H)

Stéréoisomères A_1 + A_2

Poudre microcristalline incolore extrêment peu soluble dans les solvants. F(toluène) = 244-246° (décomp.)

Spectre de masse : pics de masse à

372 : P : pic parent

344 : P-CO intense

316 : P-2 CO peu intense

186 : P/2 très intense

187 : P/2 + H très intense

Analyse : $C_{24}H_{20}O_4$ = 372,40

Calc. %	C	77,40	H	5,41
Tr.		77,40		5,11

Spectre U.V. (éthanol) : λ_{max} = 228 et 310 mμ, ε = 14900 et 48.700 respectivement

Spectre U.V. (KOH, EtOH 0,5N) : λ_{max} = 350 mμ, ε = 40200

Spectre I.R. : bandes à 3310 (F) : OH énol, 1680 (F) : C=O conj., 1620 (m) : C=C conj., 1395 (F), 750 (m) et 692 cm^{-1} (m) : phényle monosubstitué.

Spectre de RMN (deutéropyridine)

1,11 ppm	singulet	33%	3H	CH_3
1,75 ppm	"	66%		
3,35 ppm	"		1H	H cyclobutanique
7,1 ppm	massif	Intégration faussée par la présence d'un massif à 7,2ppm dû à la pyridine		OH
7,5 ppm	multiplet		3H	C_6H_5
8,4 ppm	"		2H	

Dosage acidimétrique :

0,078g de produit 20 (R=H) sont dissous dans 10 cm^3 de NaOH 0,1N. Il faut ajouter 6,1 cm^3 de HCl 0,095 N pour voir apparaître

un trouble sur fond noir :

$$\text{Nombre de "H acides"} = \frac{(10 \times 0{,}1 - 6{,}1 \times 0{,}095)\ 372}{1000 \times 0{,}078} = 2$$

Le dosage est impossible au pHmètre à cause de l'insolubilité du produit 20 (R=H).

Tricyclo[5.3.0.0.^{2,6}] diméthoxy-4,9 diméthyl-2,7 diphényl-5,10 décadiène-4,9 dione-3,8 : 20 (R=CH_3) : stéréoisomères A_1 + A_2

En 4h en agitant on ajoute une solution étherée de diazométhane préparée selon Arndt[93] à partir de 8,25g de nitrosométhylurée à une suspension de 1,630g du composé 20 ci-dessus dans 20cm^3 d'éther anhydre, maintenue dans un bain d'eau glacée. On poursuit l'agitation 24h à température ambiante. Le mélange est alors devenu limpide. Après évaporation d'une partie du solvant au bain-marie, on extrait avec de la soude N. La phase alcaline ne précipite que très faiblement par addition de HCl. Après lavage à l'eau, séchage sur sulfate de magnésium anhydre, la solution étherée est évaporée. On recueille 1,65g de produit ambré très visqueux qui cristallise par dilution avec quelques gouttes de benzène (Rdt = 94%).

Après chromatographie du produit brut sur couche mince de silice avec élution par le mélange benzène-acétate d'éthyle 10%, la lumière U.V. révèle 4 taches par groupe de 2. Les taches qui s'éluent le plus facilement sont très nettement prépondérantes et subsistent seules après recristallisation (Rf = 0,55 et 0,67).

F(benzène) = 187-188° (Kofler)

Le produit analysé est un mélange de 2 isomères.

Spectre de masse : pics de masse :

400 : P pic parent
372 : intense P-CO
201 : " $\frac{P}{2}$ + H
200 : très intense $\frac{P}{2}$

Analyse : $C_{26}H_{24}O_4$ = 400,25

Calc. %	C	77,98	H	6,04
Tr.		78,07		6,11

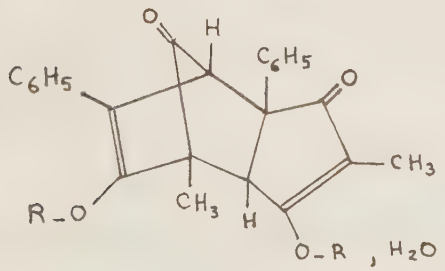
Spectre U.V. (éthanol) : λ_{max} = 225 et 302 mμ, ε = 16000 et 44100 respectivement.

Spectre I.R. : bandes à 1690 cm^{-1}(F) : C=O conj., 1600 (F) : C=C conj., 765 (F), 745 (m), 695 (m) et 685 cm^{-1}(F) : phényle monosubstitué

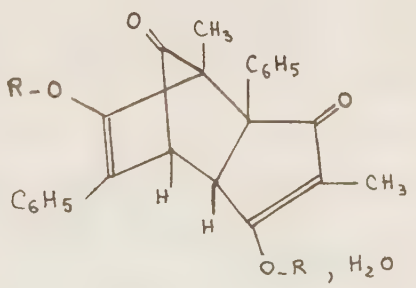
Spectre de RMN : les pourcentages d'isomères varient considérablement avec le degré de purification :

Rf	Echantillon analysé ($CDCl_3$)	Autre échantillon ($CDCl_3$)	Autre échantillon (Deutéropyridine)	Nombre de protons	Attribution
0,67	0,98ppm (s) 45%	88%	1,01ppm (s) 87%	3H	CH_3
0,55	1,65ppm (s) 55%	12%	1,68ppm (s) 13%		
0,67	3,14ppm (s)		3,30ppm (s)	1H	H cyclo-butanique
0,55	3,21ppm (s)		3,35ppm (s)		
0,55	3,81ppm (s) 43%	12%	3,88ppm (s) 86%	3H	$O-CH_3$
0,67	4,21ppm (s) 57%	88%	4,25ppm (s) 14%		
	7,5 ppm (m)		7,5 ppm (m)	3H	C_6H_5
	8,1 ppm (m)		8,3 ppm	2H	

Dihydroxy-5,6 diméthyl-4,7 diphényl-2,9 tricyclo[5.2.1.$O^{2,6}$] décadiène-4,8 dione-3,10 ou dihydroxy-5,9 diméthyl-1,4 diphényl-2,8 tricyclo[5.2.1.$O^{2,6}$] décadiène-4,8 dione-3,10?



ou



21 (R=H)

Poudre incolore amorphe (on n'observe pas de cristaux à l'examen microscopi que).

Point de fusion indéterminé, de l'ordre de 160-180° (Kofler).

Produit très soluble dans l'éther, le benzène, l'alcool, très peu soluble dans l'éther de pétrole, la ligroïne, mais soluble dans l'eau à l'ébullition. Il faut également chauffer pour obtenir sa dissolution dans une solution saturée de bicarbonate de sodium. Il donne une solution jaune dans la soude N; par acidification par HCl de la solution sodique, on obtient un précipité blanc jaunâtre. Sa solution hydroalcoolique prend une coloration gris violacé quand on ajoute une goutte de solution de chlorure ferrique à 5%. Il ne contient pas de chlore : le résidu de combustion en présence de sodium 1) repris par une solution diluée d'acide nitrique ne précipite pas par addition de quelques gouttes de $AgNO_3$ N/10;

2) traité par H_2SO_4 concentré et $KMnO_4$ ne donne pas de dégagement de chlore.

Spectre de masse : pics de masse :

390 : pic parent P

392 : très faible : P + 2 } pas de Cl

394 : inexistant : P + 4 }

186 : très intense : $\frac{P - H_2O}{2}$

187 : " " : $\frac{P - H_2O}{2} + H$

77 : " " C_6H_5

Formule brute présumée : $C_{24}H_{22}O_5$

Spectre U.V. (éthanol): λ_{max} = 257 mμ, ε = 13300

Spectre U.V. (KOH, EtOH 0,5N) : λ_{max} = 275 mμ, ε = 17600

Spectre I.R. : massif de 2270 à 3030 :OH énolique, 1709 (F) C=O non conj., 1600 (F large) : β-dicétone sous forme monoénolique, 750 (m) et 700 cm^{-1} (F) : phényle monosubstitué.

Spectre de RMN ($CDCl_3$)

Le produit n'étant pas pur, les courbes d'intégration sont approximatives.

1 - 1,3 ppm multiplet }		CH_3 sur C saturé
1,7-1,8 ppm " }	6H	CH_3 sur C insaturé
3,3 ppm "	2H	
6,2 ppm massif qui se déplace par dilution	2 à 3H?	OH
7,2 ppm multiplet	10H	2 C_6H_5

Nous n'avons pas réussi à préparer une dinitro-2,4 phénylhydrazone.

Produit de méthylation par le diazométhane : 21 (R=CH_3)

On additionne peu à peu à 0° une solution étherée de diazométhane[93] préparé à partir de 4,50 g de nitrosométhylurée, à 1,17g (0,003 mole) de produit 21 (R=H) en solution dans 20 cm^3 d'éther. Le dégagement gazeux d'azote est immédiat. On laisse reposer une nuit. On lave avec de la soude N pour éliminer les traces de produit de départ subsistant. Après séchage sur sulfate de magnésium, évaporation du solvant, on obtient 1,05g de poudre amorphe jaune très pâle, à aspect résineux (Rdt = 82%), qu'il n'a pas été possible de faire cristalliser. Le point de fusion est indéterminable.

Spectre de masse : pics de masse

418 : pic parent P

200 : très intense : $\frac{P - H_2O}{2}$

91 : " " $C_6H_5 + 2\ H$

77 : " " C_6H_5

Formule brute présumée : $C_{26}H_{26}O_5$

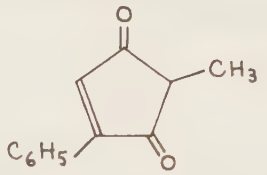
Spectre U.V. (éthanol) : λ_{max} = 252 mμ, ε = 13000

Spectre I.R. : bandes 3420 (m large) : OH de H_2O, 1735 (F), 1715 (F), 1700 (F) : C=O non conj. et conj., 1630 (F) : doubles liaisons conj., 755 (m), 740 (m), 700 cm^{-1} (F) : phényle monosubstitué.

Spectre de RMN ($CDCl_3$) :

1,2 ppm	multiplet	3H	Méthyle sur C saturé
2,1 ppm	"	3H	" " " insaturé
3,4 ppm	"	3H	OCH_3 sur C saturé
3,7 ppm	"	2H	2H non vinyliques
4 ppm	"	3H	OCH_3 sur C insaturé
7,3 ppm	"	10H	2 C_6H_5

Méthyl-2 phényl-4 cyclopentène-4 dione-1,3 :



21'

Obtention : cf. tableau p. 212

Cristaux jaunes : F(éthanol) = 82°

Détermination de la masse moléculaire :

1) par la méthode de Rast[94] : un mélange de 0,013g de cristaux jaunes dans 0,251g de camphre (F = 177°) est totalement fondu à 166° : M = 190

2) par dosage acidimétrique : à cause de l'insolubilité du composé en milieu acide le dosage n'est pas possible au pHmètre. On dissout 0,053g de cristaux jaunes dans 10 cm^3 de soude 0,1N. Il faut 7,6 cm^3 de HCl 0,095 N pour neutraliser l'excès de soude en présence de phénolphtaléine. On n'a pas récupéré par acidification les cristaux jaunes, mais on a obtenu le produit incolore 21 (cf. ci-dessus) (spectres I.R. superposables). M = 188

Analyse : $C_{12}H_{10}O_2$ = 186,2

Calc. %	C 77,40	H 5,41
Tr.	77,40	5,56

Spectre U.V. (éthanol) :

λ_{max} = 225 et 301 mμ, ε = 14100 et 14100 respectivement.

Spectre U.V. (KOH, EtOH 0,5N) : λ_{max} = 274 mμ

Spectre I.R. : bandes à 3420 (ff) : trace de OH énolique, 1735 (m) : C=O, 1680 (F) : C=O, 1590 (m) : C=C conj., 750 (m), 690 cm^{-1}(m) : phényle monosubstitué.

Spectre de RMN ($CDCl_3$) :

1,3 ppm	doublet	3H	CH_3 J_{CH_3,H_2} = 7,5 Hz
2,9 ppm	quadruplet	1H	H du carbone 2 J_{CH_3,H_2} = 7,5 Hz
7,35ppm	singulet	1H	H vinylique du carbone 5
7,45ppm	multiplet	3H	C_6H_5
7,9 ppm	"	2H	C_6H_5

Oxydation de la chloro-3 méthyl-2 hydroxy-5 phényl-4 cyclopentène-2 one 19 par le permanganate de potassium

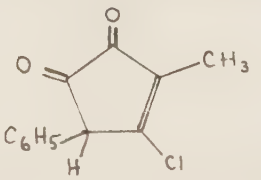
On chauffe au bain-marie pendant 1/2 h 0,500g (0,00225 mole)

de cétone 19 avec un mélange de 15 cm^3 de permanganate de potassium à 8% et de 3,2 cm^3 de potasse à 4%. On sépare la phase solide par essorage. On la rince avec un peu de KOH à 4%. On acidifie la phase alcaline par H_2SO_4 à 2%. On extrait à l'éther le précipité obtenu. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre et évaporation du solvant, on recueille 0,235g d'acide benzoïque (Rdt = 80%).

F(eau) = 122° sans abaissement par mélange avec un échantillon authentique.

Spectre I.R. : superposable avec celui d'un échantillon commercial d'acide benzoïque.

Chloro-4 méthyl-3 phényl-5 cyclopentène-3 dione-1,2 :



22

A une solution maintenue dans un bain d'eau glacée de 0,445 g (0,002 mole) de chloro-3 méthyl-2 hydroxy-5 phényl-4 cyclopentène-2 one 19 dans 10 cm^3 d'acétone, on ajoute goutte à goutte en agitant énergiquement 0,6 cm^3 de mélange sulfochromique[38]. On poursuit l'agitation pendant 1/2h. Le précipité obtenu est gris-vert violacé. Le liquide surnageant est jaune d'or. On essore et rince le précipité à l'acétone. Après évaporation d'une partie de l'acétone sous pression réduite, on ajoute de l'eau et on extrait à l'éther. On lave plusieurs fois à l'eau la phase étherée pour éliminer l'excès de réactif oxydant. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre, évaporation du solvant, on obtient 0,420g de cristaux jaune d'or de dicétone 22 (Rdt = 95%).

F(éther de pétrole) = 92°

Analyse : $C_{12}H_9O_2Cl$ = 220,65

Calc. %	C	65,32	H	4,11	Cl	16,07
Tr.		65,24		4,25		16,08

Test au nitrate d'argent alcoolique[35] :

La solution de 0,04g de dicétone 22 dans 2 cm^3 de solution alcoolique de nitrate d'argent à 2% reste limpide à froid : Cl vinylique.

A l'ébullition le milieu se trouble légèrement et brunit probablement à cause de l'action réductrice de cette α-dicétone.

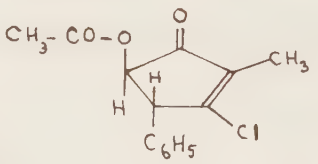
Spectre U.V. (éthanol) : λ_{max} = 244 mμ, ε = 8450

Spectre I.R. : bandes à 3510 cm^{-1}(f), 3390 (f) : trace de OH énolique, 1770 (F) : C=O non conj., 1705 (F) : C=O conj., 1610 (F), 1600 (F), 1585 (m) : C=C conj., 1310 (F), 750 (F), 720, 700 et 660 cm^{-1}(F) : phényle monosubstitué et C-Cl.

Spectre de RMN ($CDCl_3$) :

2,1 ppm	doublet	3H	$J_{CH_3,H}$ = 2,5 Hz	CH_3
4,32 ppm	quadruplet	1H		H du carbone 5
7,3 ppm	multiplet	5H		C_6H_5

Acétoxy-5 chloro-3 méthyl-2 phényl-4 cyclopentène-2 one-1-trans



23

En maintenant à l'abri de l'humidité, on porte à reflux pendant 1/2h 0,500g (0,00225 mole) de chloro-3 méthyl-2 hydroxy-5 phényl-4 cyclopentène-2 one 19 dans 20 cm^3 d'anhydride acétique contenant une goutte d'acide sulfurique conc. Après refroidissement on jette dans l'eau glacée, on extrait à l'éther.On lave jusqu'à neutralité la phase étherée avec une solution saturée de bicarbonate de sodium, puis à l'eau. Après séchage sur sulfate de magnésium anhydre, évaporation de l'éther, on recueille 0,525g d'acétate (Rdt = 89%). On purifie efficacement la solution hydro-alcoolique par filtration en présence de noir animal.

F(eau-éthanol) = 105°.

Analyse : $C_{14}H_{13}O_3Cl$ = 264,70

Calc. %	C	63,52	H	4,95	Cl	13,40
Tr.		63,65		4,68		13,48

Spectre U.V. (éthanol) : λ_{max} = 241 mμ, ε = 16000

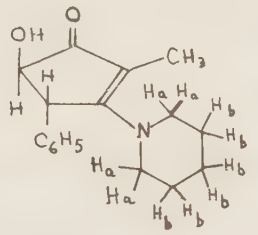
Spectre I.R. : bandes à 1748 (F) : C=O de l'acétate, 1710 (F), C=O conj., 1630 (F) : C=C conj., 1220 (F) C-O de l'acétate, 725 (m) 760 (m), 700 cm^{-1}(m) : phényle monosubstitué et C-Cl.

Spectre de RMN : ($CDCl_3$)

1,9	ppm	doublet	3H	J_{H_4,CH_3} = 2,5 Hz	CH_3
2,1	ppm	singulet	3H		$\underline{CH_3}$-COO
4,1	ppm	quintuplet (*)	1H		H du carbone 4
5,15	ppm	doublet	1H	J_{H_4,H_5} = 3 Hz	H du carb. 5

(*) le quadruplet dédoublé attendu se transforme en quintuplet par la superposition de certains pics à cause des valeurs très voisines de couplage.

Hydroxy-5 méthyl-2 phényl-4 pipéridino-3 cyclopentène-2 one-1-trans



24

On porte à reflux pendant 2h30 0,560g (0,0025 mole) de chloro-3 méthyl-2 hydroxy-5 phényl-4 cyclopentène-2 one 19 dans 50 cm^3 d'une solution benzénique de pipéridine M/10. Après refroidissement on essore 0,280g de chlorhydrate de pipéridine que l'on rince avec de l'éther anhydre (Rdt = 93%). On ajoute de l'eau glacée. La phase organique est extraite avec de la soude N, lavée plusieurs fois à l'eau, puis séchée sur sulfate de magnésium. Après évaporation des solvants, on obtient 0,420g de produit pipéridiné 24 cristallisé. (Rdt = 62%).

F(chloroforme-éther de pétrole) = 209-210° (décomp.)

Analyse : $C_{17}H_{21}O_2N$ = 271,35

Calc. %	C	75,24	H	7,80	N	5,16
Tr.		75,26		7,72		5,20

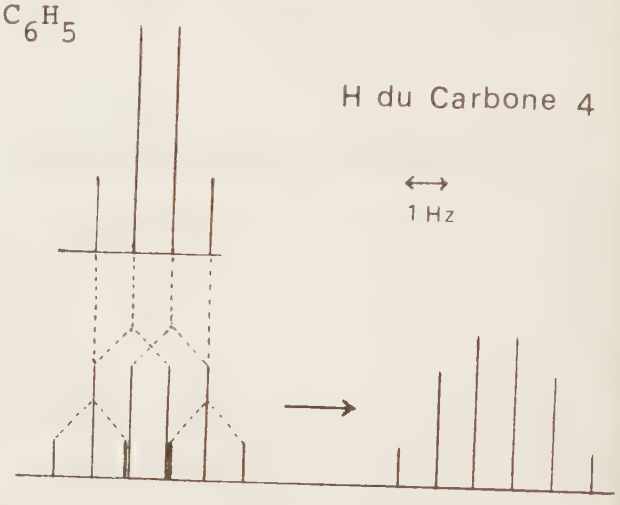
Spectre U.V. (éthanol) : λ_{max} = 300 mμ, ε = 31.650

Spectre I.R. : bandes à 3270 (F large) : OH associés, 1643 (F) : C=O de l'énaminocétone, 1550 (FF) : C=C conj., 775 (m) et 700 cm^{-1} (F) : phényle monosubstitué.

Spectre de RMN ($CDCl_3$) :

1,4 ppm	massif	6H	3 $\underline{CH_2}$b	
1,95 ppm	doublet	3H	CH_3	J_{CH_3,H_4} = 1 Hz
3,35 ppm	massif	4H	2 $\underline{CH_2}$a	
3,8 ppm	multiplet (*)	1H	H du carbone 4	
3,95 ppm	doublet	1H	H " " 5	
4,3 ppm	singulet aplati (se déplaçant par dilution)	1H	OH	
7,2 ppm	multiplet	5H	C_6H_5	

(*) le quadruplet (J_{CH_3,H_4} = 1 Hz) dédoublé (J_{H_4,H_5} = 2 Hz) devrait donner un sextuplet. On distingue seulement 4 pics distants de 1 Hz, car l'intensité des pics latéraux est très faible comme le montre le schéma ci-contre :



Les phases alcalines réunies sont acidifiées par de l'acide chlorhydrique conc. On essore 0,112g de précipité identique au composé 20 (R=H) (Cf. plus haut). Rdt = 24%.

Spectre I.R. : spectre superposable à celui du composé 20 (R=H).

Essai d'hydrolyse de l'hydroxy-5 méthyl-2 phényl-4 pipéridino-3 cyclopentène-2 one-1-trans 24 :

En agitant on porte à reflux pendant 1h un mélange de 0,245g (0,0009 mole) de composé pipéridiné 24 dissous dans 20 cm^3 de benzène et de 20 cm^3 d'acide sulfurique à 20%. La phase aqueuse devient orangée. On isole la phase organique. On l'extrait avec de la soude 0,1N. On acidifie par HCl. Le précipité résultant est essoré et séché. On obtient 0,110g (Rdt = 66%) de poudre microcristalline identique au composé 20 (R=H) (Cf. précédemment) : point de fusion identique, spectre I.R. superposable.

Action de l'éthylate de sodium sur la chloro-3 méthyl-2 hydroxy-5 phényl-4 cyclopentène-2 one 19 :

En maintenant dans un bain d'eau glacée et en agitant on ajoute

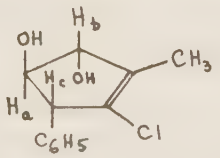
1g (0,0045 mole) de cétone 19 en solution dans 20 cm^3 d'éthanol absolu, à de l'éthylate de sodium préparé à partir de 2g de sodium dans 50 cm^3 d'éthanol absolu. Le milieu réactionnel devient rapidement orangé puis trouble. On agite alors 4h à température ambiante, puis on ajoute de l'eau glacée. Le milieu devient limpide, le chlorure de sodium formé s'étant dissous. On acidifie par H_2SO_4 2N. Après repos au réfrigérateur, on essore le précipité formé. On obtient 0,500g (Rdt = 60%) de produit identique au composé 20 (R=H) étudié précédemment (spectres I.R. superposables).

Si l'on extrait les eaux-mères par de l'acétate d'éthyle, après séchage sur sulfate de sodium anhydre, puis évaporation du solvant le résidu (0,390g) est constitué par une gomme rouge qui ne cristallise pas.

Action de la potasse alcoolique 0,5N sur la chloro-3 méthyl-2 hydroxy-5 phényl-4 cyclopentène-2 one 19 :

On traite 1,780g (0,008 mole) de cétone 19 par 90 cm^3 de potasse éthanolique 0,5N pendant 45mn à température ambiante. On jette dans l'eau glacée. Après neutralisation par 5 cm^3 de HCl 12N, on extrait à l'éther. La phase étherée, lavée à l'eau est extraite par NaOH N. Par acidification par HCl un précipité apparait. On essore 1,33g (Rdt = 85%) de poudre amorphe beige identique au produit 21 (R=H) étudié précédemment (spectres I.R. superposables).

Chloro-4 méthyl-3 phényl-5 cyclopentène-3 diol-1,2-trans,trans.



26

On ajoute peu à peu en agitant 1,1g (0,02 mole) de borohydrure de potassium à la solution de 1,115g (0,005 mole) de chloro-3 méthyl-2 hydroxy-5 phényl-4 cyclopentène-2 one-trans 19 en solution dans 30 cm^3 de méthanol contenant 3 cm^3 d'eau. On poursuit l'agitation pendant une nuit, puis on évapore une partie du méthanol au bain-marie. On ajoute de l'éther et on jette le mélange dans l'eau. On extrait à l'éther. L'extrait étherée est lavée avec une solution d'acide sulfurique 2N pour hydrolyser le complexe, puis

avec une solution saturée de bicarbonate de sodium, enfin à l'eau. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre, évaporation du solvant, on obtient 0,9g (Rdt = 80%) de diol 26.

Aiguilles incolores, F(benzène + éther de pétrole) = 96°

Analyse : $C_{12}H_{13}O_2Cl$ = 224,68

Calc. %	C	64,14	H	5,83	Cl	15,78
Tr.		64,03		5,84		15,54

Spectre de masse : pics de masse :

224 : P pic parent
226 : intense = P + 2 : composé monochloré
206 : " : $P-H_2O$: composé hydroxylé
186 : moyen : P-Cl
91 : intense : $C_6H_5-CH + H$
77 : " : C_6H_5

Spectre I.R. :

(KBr) : bandes à 3270 (FF) : OH associés, 1665 (f), 1600 (f): C=C, 740 (F) et 700 cm^{-1} (F) : C_6H_5 et C-Cl.

($CHCl_3$): bande à 3600 (F): OH libres, qui persiste par dilution, et 3380 cm^{-1} (FF): OH associés, qui diminue puis disparait par dilution.

Spectre de RMN ($CDCl_3$) :

1,75 ppm	doublet de doublet	3H	J_{CH_3,H_c} = 2,5 Hz J_{CH_3,H_b} = 1 Hz	CH_3
3,6 ppm	multiplet (*)	3H		H_c + 2 OH
3,87 ppm	triplet	1H	J_{H_a,H_b} = 5,5 Hz J_{H_a,H_c} = 6 Hz	H_a
4,3 ppm	multiplet (**)	1H		H_b
7,2 ppm	"	5H		C_6H_5

(*) Dans ce multiplet se détache un pic important attribuable aux hydroxyles, car il se déplace par dilution.

(**) Ce multiplet peut être interprété comme un doublet de quadruplet : J_{H_a,H_b} = 5,5 Hz et J_{CH_3,H_b} = 1 Hz

Di-α- naphtyluréthane :

Poudre cristalline incolore, F(benzène) = 185° (Kofler).

Analyse : $C_{34}H_{27}O_4N_2Cl$ = 563,03

Calc. %	C	72,52	H	4,83	N	4,98	Cl	6,30
Tr.		71,90		4,82		5,06		6,86

Essai d'oxydation par l'acide périodique :

Le test pratiqué selon la technique décrite par Cheronis[61] est négatif : un mélange à parties égales d'une solution de 0,04g de diol 26 dans 0,8 cm^3 d'éthanol, d'une solution aqueuse à 5% de KIO_4 et de H_2SO_4 N ne recolore pas le réactif de Schiff additionné après 5mn de repos.

Les OH sont en position trans.

Action du tétracétate de plomb :

Le tétracétate de plomb a été préparé selon la technique décrite par Bailar[69] et conservé dans l'acide acétique jusqu'au moment de l'emploi où il a été soigneusement essoré.

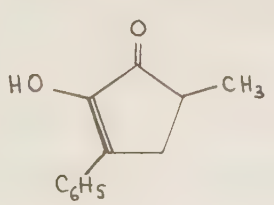
En agitant on introduit peu à peu 1,1g de tétracétate de plomb (0,0025 mole) dans une solution de 0,265g (0,00118 mole) de diol 26 dans 20 cm^3 de toluène anhydre. On maintient l'agitation pendant 14h, puis on essore le tétracétate de plomb en excès et on le rince avec un peu d'éther. La phase organique est extraite par une solution saturée de bicarbonate de sodium, puis lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium. Après évaporation des solvants, on obtient 0,270g d'une gomme jaune ambré qui n'est pas soluble dans la soude 2N.

Spectre I.R. : aucune bande vers 2700-2800 cm^{-1} attribuable à une liaison C-H aldéhydique.

Bandes à 3400 (F) : OH, 1750 (F) : C=O, 1645 (m) : C=C, 730(m) et 700 cm^{-1}(F) : phényle monosubstitué.

La phase bicarbonatée ne précipite pas par addition de HCl.

Hydroxy-2 méthyl-5 phényl-3 cyclopentène-2 one :



27

1) On porte à reflux pendant 1h 1g (0,0045 mole) de chloro-3 méthyl-2 hydroxy-5 phényl-4 cyclopentène-2 one 19 et 0,250g de phosphore rouge dans 5 cm^3 d'une solution acétique d'acide iodhydrique préparée par dilution de 3,7 cm^3 de IH (d = 1,7) dans 100 cm^3 d'acide acétique. Après refroidissement on essore pour séparer le P rouge. On recueille le filtrat sur une solution de bisulfite de sodium pour se débarrasser de l'excès d'acide iodhydrique. On extrait à l'éther. On lave la phase étherée avec une solution de bicarbonate de sodium puis à l'eau. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre et évaporation du solvant, on obtient 0,8g (Rdt = 95%) d'hydroxycyclopenténone 27.

Poudre incolore, F(benzène-éther de pétrole) = 146-147°

Sa solution dans la soude est légèrement jaune. Par addition de HCl le produit 27 reprécipite.

Sa solution hydroalcoolique additionnée de quelques gouttes de $FeCl_3$ à 5% donne une coloration gris violacé intense.

Spectre de masse : pic de masse 188 : pic parent P

Analyse : $C_{12}H_{12}O_2$ = 188,22

Calc. %	C	76,57	H	6,43
Tr.		76,78		6,28

Spectre U.V. :

(éthanol) : λ_{max} = 226, 233, 307 mμ, ε = 8000, 7000, 25400 respect. (KOH, EtOH 0,5N) λ_{max} = 230 et 355 mμ, ε = 7200 et 19500 respectivement

Spectre I.R. : bandes à 3250 (F) : OH, 1670(F): C=O conj., 1625 (F): C=C conj., 765 (F) et 695 cm^{-1}(F) : phényle monosubstitué.

Spectre de RMN : ($CDCl_3$)

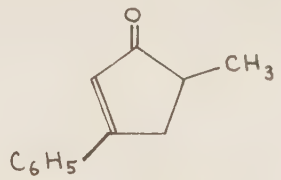
1,3 ppm	doublet	3H	CH_3	J_{CH_3,H_5} = 7,5 Hz
2,5 ppm	multiplet	2H	CH_2 du carbone 4	
3,2 ppm	"	1H	H " " 5	
6,92 ppm	singulet	1H	OH énolique	
7,4 ppm	multiplet	3H	C_6H_5	
7,95 ppm	"	2H	C_6H_5	

2) On agite pendant 12h à température ambiante une solution de 0,110g (0,0005 mole) de chloro-3 méthyl-2 hydroxy-5 phényl-4 cyclopentène-2 one 19 et de 0,065g (0,0004 mole) d'iodure de potassium dans 4 cm^3 de méthanol contenant en suspension 0,130g (0,002 at-

gramme) de poudre de zinc activé au préalable par lavage avec de l'acide chlorhydrique N. On essore et rince le précipité avec du méthanol. On évapore la plus grande partie du méthanol, on jette dans l'eau et extrait à l'éther. Après lavage de la solution étherée à l'eau, séchage sur sulfate de magnésium et évaporation du solvant, on récupère 0,055g de produit de départ 19 (Rdt = 50%)

Le précipité séparé ci-dessus est extrait par la soude N. Par acidification par HCl, puis essorage on obtient un précipité de 0,028g d'hydroxy-2 méthyl-5 phényl-3 cyclopentène-2 one 27, identique au composé décrit dans le paragraphe ci-dessus. (Rdt = 30% c'est-à-dire 60% si l'on tient compte de la récupération en cétone de départ 19).

Méthyl-5 phényl-3 cyclopentène-2 one : $C_{12}H_{12}O$ = 172,22



30

Elle a été préparée selon la méthode décrite par Jacquier, Mousseron et Boyer[65].

$Eb_{0,4mm}$ = 128-129° F = 38°

Spectre U.V. (éthanol) : λ_{max} = 217, 222,5 et 283 mμ, ε = 18200, 16600 et 18500 respectivement.

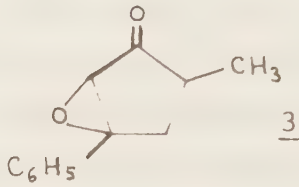
Spectre I.R. : bandes à 1690 (F) : C=O conj., 1600 (m) : C=C conj., 760 (m) et 700 cm^{-1} (m) : phényle monosubstitué.

Spectre de RMN ($CDCl_3$)

1,25 ppm	doublet	3H	J_{CH_3,H_5} = 7,5 Hz	Méthyle
2,5 ppm	multiplet	2H		2H du carbone 4
3,2 ppm	"	1H		H " " 5
6,5 ppm	triplet	1H	J_{H_4,H_5} = 1,5 Hz	H vinylique
7,5 ppm	multiplet	5H		C_6H_5

La littérature indique[65] : F = 38-39°; [95] : F = 41°, $Eb_{0,4mm}$ = 130°. [65] : Spectre U.V. (éthanol) : λ_{max} = 284 mμ, ε = 19100

Epoxy-2,3 méthyl-5 phényl-3 cyclopentanone :



31 et son réarrangement

en hydroxy-2 méthyl-5 phényl-3 cyclopentène-2 one 27

On agite 4,3g (0,025mole) de méthyl-5 phényl-3 cyclopentène-2 one 30 en solution dans 40 cm^3 de méthanol avec 12 cm^3 d'eau oxygénée à 110 volumes. On observe la formation d'une sorte de gomme. On ajoute goutte à goutte en 1/2h 5 cm^3 de NaOH 6N en maintenant la température entre 15-20°.

On poursuit l'agitation à température ambiante pendant 5h. On jette dans l'eau. On extrait à l'éther. Le produit gommeux ne s'y dissout pas.La phase étherée lavée à l'eau est séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après évaporation du solvant on obtient 3,1g d'huile ambrée.

Spectre U.V. (éthanol) : λ_{max} = 217, 222 et 283 mμ, ε = 11650, 10600 et 11850 respectivement, correspondant à 64% de cyclopentènone 30 n'ayant pas réagi.

Spectre I.R. : bandes à 1690 (F) : C=O de la cyclopenténone 30, 1735 cm^{-1}(m) : C=O non conj. de l'époxycétone 31.

Si l'on poursuit l'agitation pendant 18h les résultats restent sans changement.

Il s'est formé environ 28% de produit gommeux.

L'huile ambrée obtenue est un mélange constitué d'époxycétone 31 et de 64% de produit de départ : la méthyl-5 phényl-3 cyclopentène-2 one 30. Le taux de conversion en époxycétone est donc au maximum de l'ordre de $(100 - 64)\frac{72}{100}$ = 26%.

On dissout l'huile ambrée (3,1g) dans 50 cm^3 de benzène anhydre. On ajoute 1,5 cm^3 d'étherate de trifluorure de bore. On jette dans l'eau saturée de chlorure de sodium. On lave la phase benzénique jusqu'à obtention de la neutralité puis on extrait par de la soude N. On acidifie par HCl. On extrait à l'éther. Après séchage

de la phase étherée sur sulfate de sodium, évaporation du solvant on obtient 0,85 g d'hydroxy-2 méthyl-5 phényl-3 cyclopentène-2 one (Rdt = 18%) identique (spectres I.R. superposables) au composé 27 obtenu plus haut.

F(benzène-éther de pétrole) = 146° sans abaissement par mélange des 2 échantillons.

Essais d'hydrogénation catalytique à la pression atmosphérique de la chloro-3 méthyl-2 hydroxy-5 phényl-4 cyclopentène-2 one 19 :

1) En présence de Ni Raney : on hydrogène en secouant pendant 2h 0,555g(0,0025 mole) de cyclopenténolone 19 en solution dans 50 cm^3 d'éthanol. Après séparation du catalyseur, évaporation du solvant, on récupère le produit de départ inchangé.

2) En présence de Pd/C à 5% : on hydrogène en secouant 1,2g (0,0054 mole) de cyclopenténolone 19 en solution dans 50 cm^3 d'éthanol. Au bout de 3h1/2 l'absorption d'hydrogène cesse : 342cm^3 d'hydrogène ont été absorbés, soit pour une mole de produit de départ : 2,8 moles d'hydrogène. On sépare le catalyseur. Après évaporation de l'éthanol il reste 1,01g d'une huile brun clair.

Spectre U.V. (éthanol) : aucun maximum d'absorption.

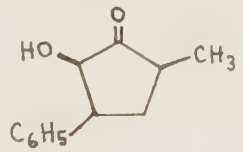
Chromatographie : on introduit 0,750g de l'huile obtenue sur colonne d'alumine neutre.On élue :

- par l'éther de pétrole (35-70°) : 0,575g d'huile incolore. Spectre I.R.: bandes à 1742 (F), 1705 (F) : C=O, 1600 (f) : C=C, 1070 (F), 760 (F) et 700 cm^{-1}(F) : phényle monosubstitué.

- par le mélange éther de pétrole-benzène 50% : 0,144g de cristaux incolores, soit 20%, F(éther de pétrole) = 119-120°.

Analyse : $C_{12}H_{14}O_2$ = 190,23

Calc.%	C	75,76	H	7,42
Tr.		75,57		7,17



?

Spectre I.R. : bandes à 3450 (F) : OH, 1745 (F) : C=O non conj., 765(F) et 700 cm^{-1}(F) : phényle monosubstitué.

Spectre de RMN ($CDCl_3$) :

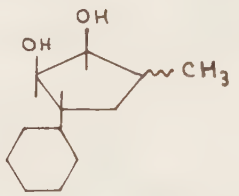
1,4 ppm	singulet	3H	CH_3 sur carbone saturé
1,8-2,7 ppm	multiplet	5H	
7,3 ppm	"	5H	C_6H_5

3) En présence de Pt Adams (45 mg) : on hydrogène en secouant pendant 10h 0,775g (0,0035 mole) de cyclopenténolone 19 en solution dans 90 cm^3 de méthanol chlorhydrique 0,01 N. On abandonne une nuit au repos. Après séparation du catalyseur, on jette dans l'eau saturée de NaCl et on extrait à l'éther. Après lavage de la solution étherée jusqu'à neutralité puis séchage sur sulfate de sodium, évaporation du solvant, il reste 0,545g d'un mélange à l'aspect blanc gélatineux. Par chromatographie sur couche mince de silice et élution par le mélange benzène-acétate d'éthyle 40%, on observe 4 taches dont 2 (Rf = 0,22 et 0,26) sont nettement prépondérantes.

Spectre U.V. : aucun maximum d'absorption

Spectre I.R. : bandes (F large) vers 3300 : OH, 1725-1715 (f) : C=O, 1450 (F) : C-H, aucune bande vers 750-700 cm^{-1} : pas de groupement phényle.

On recristallise dans le mélange éther de pétrole-ligroïne. On sépare par essorage de la gelée translucide obtenue, 0,435g de poudre incolore de cyclohexyl-3 méthyl-5 cyclopentanediol-1,2 32 (Rdt = 64%)



32

F(éther de pétrole-ligroïne 100-120°) = 101-102° (Kofler).

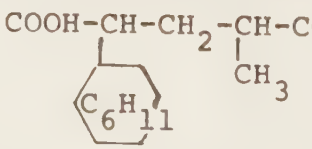
Rf = 0,21 (élution : benzène-acétate d'éthyle 40%).

Analyse : $C_{12}H_{22}O_2$ = 198,30

Calc. %	C	72,68	H	11,18
Tr.		71,92		11,28

Spectre I.R. : bandes à 3290 (F) : OH, 2930 (F), 2860 (F), 1465 (m), 1445 (m), 1120 (m), 1035 (F) et 985 cm^{-1} (F).

Acide cyclohexyl-2 méthyl-4 glutarique :



33

On prépare du tétracétate de plomb selon la technique de

Bailar[69] et on le conserve en milieu acétique jusqu'au moment de l'emploi où on l'essore soigneusement.

On ajoute par petites portions en agitant 0,310g (0,0007 mole) de tétracétate de plomb à une solution de 0,140g (0,0007 mole) de cyclohexyl-3 méthyl-5 cyclopentanediol-1,2 32 dans 3 cm^3 de benzène anhydre. On observe très rapidement après la dissolution du tétracétate de plomb, la formation d'un mélange pâteux qui bientôt cristallise. Au bout de 15 mn, on essore. On évapore la phase benzénique. On obtient une poudre cristalline incolore : c'est le sel de plomb du diacide 33 :

Spectre I.R. : larges bandes (F) à 1525 et 1410 cm^{-1} : vibrations d'allongement asymétrique et symétrique de la liaison C-O de l'ion carboxylate.

On traite ce sel de plomb par de l'acide chlorhydrique à 10% et on extrait à l'éther, puis la phase étherée est extraite avec une solution saturée de bicarbonate de sodium; on acidifie par HCl, on extrait à l'éther, sèche et évapore le solvant. On obtient 0,02g de diacide 33 (Rdt = 12%). On fait alors subir au mélange essoré plus haut le même traitement qu'au sel de plomb isolé de la phase benzénique, on obtient 0,055g de diacide 33 (Rdt = 33%).

Rdt total en diacide 33 = 45%

En doublant la quantité de tétracétate de plomb et en traitant au bout de 15 mn directement le mélange réactionnel par de l'acide chlorhydrique à 10%, puis en pratiquant de la même façon que ci-dessus l'extraction de la phase acide, on obtient 0,142g (Rdt = 85%) de diacide 33.

F(benzène-éther de pétrole) = 110° (Kofler).

Analyse : $C_{12}H_{20}O_4$ = 228,28

Calc. %	C	63,13	H	8,83
Tr.		63,22		9,06

Spectre I.R. : bandes à 2940 (F large), 2860 (F) : OH associés, 1720 (F) : C=O, 1240 cm^{-1} (F).

Spectre de RMN ($CDCl_3$) :

1,22 ppm doublet dédoublé (*)	3H	$J_{CH_3,H}$ = 7 Hz	CH_3
1,4 à 1,77 ppm multiplet	12H		6 CH_2
2,3 ppm "	3H		3 $\geqslant$C-H
12 ppm singulet	2H		2 OH acide

(*) Le dédoublement (∂= 1 Hz) est dû à la présence de mélange de stéréoisomères (thréo- érythro).

Dosage au pHmètre :

Il faut 8,15 cm^3 de NaOH N/10 pour neutraliser 0,0933g de diacide 33.

La masse moléculaire ainsi déterminée est égale à 229.

$pK_1 = 4,36$ et $pK_2 = 5,35$

Méthyl-2 phényl-4 glutaronitrile :

$$N\equiv C-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}-C\equiv N \qquad 34$$

On ajoute goutte à goutte 6,70g (0,1 mole) de méthylacrylonitrile et en 3 fois 0,2g de cyanure de sodium à 56,2g (0,48 mole) de cyanure de benzyle chauffé à 225° et contenant une goutte d'eau. Après la fin de l'addition on maintient la température à 225° pendant 1/2h, puis on abandonne une nuit. Le lendemain on jette dans l'eau et on acidifie avec précautions par de l'acide chlorhydrique à 10%. On extrait à l'éther. On lave soigneusement la phase éthérée avec une solution saturée de NaCl, puis on la sèche sur sulfate de magnésium. Après évaporation de l'éther on distille. On recueille tout d'abord 38,5g de cyanure de benzyle en excès : Eb_{13mm} = 107-109°. Puis 15,5g de dinitrile (Rdt = 84%) : liquide ambré très visqueux : $Eb_{0,5mm}$ = 137-145°.

Acide méthyl-2 phényl-4 glutarique :

$$COOH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}-COOH \qquad 35$$

En agitant on chauffe à 185° un mélange de 15,5g (0,084 mole) de méthyl-2 phényl-4 glutaronitrile 34, 20g de soude (0,5 mole) et de 110 cm^3 d'éthylèneglycol.

Au bout de 30 mn. environ le sel disodique commence à précipiter en masse. Après refroidissement on dilue avec de l'eau glacée pour dissoudre le sel. On extrait la solution aqueuse avec un mélange éther-benzène. On lave la phase organique à l'eau. On rassemble les phases aqueuses alcalines et on acidifie par HCl conc.Le diacide ne cristallisant pas, on l'extrait à l'éther. On lave la solution étherée avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur sulfate de magnésium de la phase étherée, puis évaporation, on obtient 16,5g de diacide (Rdt = 88%) qui cristallise peu à peu

F(benzène-éther de pétrole) = 116° (Kofler).

Analyse : $C_{12}H_{14}O_4$ = 222,23

Calc. %	C 64,85	H 6,35
Tr.	64,93	6,37

Spectre I.R. : bandes à 2970 (F large) : OH associés, 1700 (F): C=O, 1600 (f) : C=C, 725 (f), 695 cm^{-1} (m) : phényle monosubstitué

Spectre de RMN ($CDCl_3$) :

1,2 ppm	doublet dédoublé (*)	3H	CH_3 J_{CH_3,H_2} = 6,5 Hz
1,7 à 2,7 ppm	multiplet	3H	CH_2 + H du carbone 2
3,7 ppm	triplet	1H	H du carbone 4 J_{H_4,CH_2} = 7 Hz
7,3 ppm	singulet	5H	C_6H_5
11,7 ppm	"	2H	2 OH acides

(*) le dédoublement (∂ = 1 Hz) est dû à la présence d'un mélange de stéréoisomères thréo-érythro.

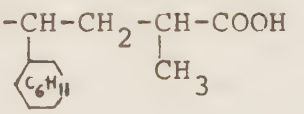
Dosage au pHmètre :

Il faut 7,8 cm^3 de NaOH N/10 pour neutraliser 0,0875g de diacide 35.

La masse moléculaire ainsi déterminée est égale à 224.

pK_1 = 4,05 et pK_2 = 5,25

Acide cyclohexyl-2 méthyl-4 glutarique :



33

Pendant 13h on hydrogène 2,22g (0,001 mole) d'acide méthyl-2 phényl-4 glutarique 35 en solution dans 100 cm^3 de méthanol chlorhydrique 0,1 N en présence de 100 mg de Pt Adams. Après séparation du catalyseur et évaporation du méthanol, on reprend par de l'éther. On lave la solution étherée avec une solution saturée de bicarbonate de sodium (la phase bicarbonatée ne précipite pas par acidification par HCl), puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage de la phase organique sur sulfate de magnésium et évaporation du solvant, on obtient 2,36g (Rdt = 92%) d'huile incolore : le cyclohexyl-2 méthyl-4 glutarate de diméthyle 36 :

Spectre I.R. : Bandes à 1740 (F) : C=O, 1440 (F), 1425 (F), 1190-1155 cm^{-1} (F large) : C-O.

On porte à reflux pendant 1h30 un mélange de 2,36g (0,00092 mole) de l'ester 36, 1,25g de KOH, 1,25 cm^3 d'eau et 4 cm^3 d'éthanol. On évapore l'éthanol. On ajoute de l'eau glacée, puis en refroidissant on acidifie par de l'acide sulfurique 2N. On extrait à l'éther. Après séchage de la phase étherée sur sulfate de sodium, évaporation du solvant, on obtient 2g de diacide identique au diacide 33 obtenu plus haut (Rdt = 95%). Les spectres I.R. sont superposables.

F du mélange des 2 échantillons = 110° (pas d'abaissement).

- B -

Action de l'acétate de tertiobutyle sur l'organozincique issu de la réaction de Réformatsky entre le bromacétate d'éthyle et le benzaldéhyde :

Selon la technique décrite par Hauser et Breslow[76] on prépare l'organozincique à partir de 20g (0,31 atome-g) de Zn et d'une solution de 42g (0,25 mole) de bromacétate d'éthyle et de 32,5g (0,31 mole) de benzaldéhyde dans 40 cm^3 de benzène et 10 cm^3 d'éther.

On ajoute à température ambiante 29g (0,25 mole) d'acétate de tertiobutyle préparé selon la technique décrite par Baker et Bordwell[77]. On n'observe aucun échauffement. On chauffe à reflux pendant 6h. Le lendemain on hydrolyse par de l'acide sulfurique à 10% en agitant et en maintenant le milieu réactionnel dans un bain d'eau glacée. On décante la phase organique. On l'extrait par de la soude 5N. On acidifie la phase alcaline par HCl. Le précipité obtenu est essoré. On obtient 1,9g d'acide benzoïque (Rdt = 5%) : F = 122° (sans abaissement par mélange avec un échantillon commercial). Le spectre I.R. est superposable à celui d'un échantillon authentique.

On sèche la phase organique neutre sur sulfate de sodium.

Après évaporation des solvants et de l'acétate de tertiobutyle n'ayant pas réagi : Eb = 95-96° [77], on distille sous pression réduite. On obtient 19,15g (Rdt = 45%) de β-hydroxyester :

C_6H_5-CHOH-CH_2-$COOC_2H_5$: Eb_{17mm} = 155-158°.

La littérature [76] indique Eb_{12mm} = 151-154°.

Dans le ballon il reste un résidu ambré résineux non distillable à 170°/2mm.

- C -

Ethoxy-3 méthyl-2 crotonate d'éthyle :

$CH_3-C(O-C_2H_5)=C(CH_3)-COOC_2H_5$ 39

On traite à température ambiante 29g (0,2 mole) de méthyl-acétyl acétate d'éthyle 38 préparé selon le procédé de Mistryukov et Zelinskii [79] par 30,2g (0,204 mole) d'orthoformiate d'éthyle en présence de 6 gouttes de H_2SO_4 conc. On agite puis on laisse reposer 20h. On ajoute 14 gouttes de quinoléine pour neutraliser l'acide sulfurique, puis on distille 29,4g (Rdt = 85%) de l'éthoxy-ester 39 attendu.

Liquide incolore jaunissant assez rapidement même à l'abri de la lumière.

Eb_{18mm} = 105-106° $n_D^{27°5}$ = 1,4566

Analyse : $C_9H_{16}O_3$ = 172,22

Calc. %	C 62,76	H 9,36
Tr.	62,85	9,37

Spectre U.V. (éthanol) : λ_{max} = 250 mμ, ε = 12750.

Spectre I.R. : bandes à 1700 (F) : C=O conj., 1625 (F) : C=C conj., 1285 (F) et 1110 cm^{-1} (F) : C-O de l'ester α,β-insaturé et de l'éther aliphatique.

Bromo-4 éthoxy-3 méthyl-2 crotonate d'éthyle :

$BrCH_2-C(O-C_2H_5)=C(CH_3)-COOC_2H_5$ 40

On agite à température ambiante pendant 36h une solution de 28g (0,163 mole) d'éthoxy-3 méthyl-2 crotonate d'éthyle 39 dans 50 cm^3 d'éther anhydre à laquelle on a ajouté en 4 fois 29g (0,163 mole) de N-bromosuccinimide. On essore et rince la succinimide obtenue avec de l'éther. Les phases étherées réunies sont lavées plusieurs fois à l'eau et séchées sur sulfate de sodium. Après évaporation de l'éther, on distille sous pression réduite 32,2g (Rdt = 79%) le γ-bromoester 40 attendu.

Liquide incolore peu stable jaunissant rapidement.

$Eb_{0,07mm}$ = 78-79° $n_D^{20°}$ = 1,4975

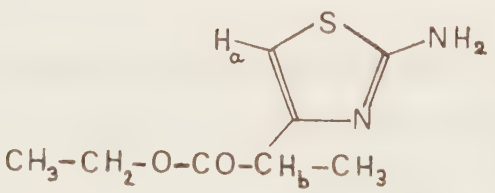
Spectre U.V. (éthanol) : λ_{max} = 265 mμ, ε = 8140

Spectre I.R. : bandes à 1695 (F) : C=O conj., 1620 (F) : C=C conj., 1280 (F) et 1120 cm^{-1} (F) : C-O de l'ester α,β-insaturé et de l'éther aliphatique.

Spectre de RMN (CCl_4) :

1,3 ppm triplet 1,35ppm " }	6H	J_{CH_3,CH_2} = 7 Hz	2 méthyles des groupements éthyles
1,83ppm singulet	3H		méthyle sur C insaturé
4,1 ppm quadruplet 4,14ppm " }	4H	J_{CH_3,CH_2} = 7 Hz	2 méthylènes des groupements éthyles
4,67ppm singulet	2H		$\underline{CH_2}$-Br

(Amino-2 thiazolyl-4)-2 propionate d'éthyle :



41

On porte à reflux pendant 4h une solution de 1,5g (0,006 mole) de bromo-4 éthoxy-3 méthyl-2 crotonate d'éthyle 40 dans 10 cm^3 d'éthanol absolu à laquelle on a ajouté 0,46g (0,006 mole) de thiourée. Après évaporation de l'alcool au bain-marie, on jette dans l'eau. On ajoute de l'ammoniaque pour neutraliser l'acide bromhydrique formé. Le précipité floconneux apparu est extrait à l'éther. Après lavage à l'eau, séchage de la phase étherée sur sulfate de

sodium anhydre, évaporation du solvant, on reprend par un mélange benzène-éther de pétrole et on purifie la solution par passage sur noir animal. Après évaporation du solvant on recueille 0,815g (Rdt = 68%) de dérivé thiazolique 41.

Cristaux incolores : F (éther de pétrole-benzène) = 107° (Kofler)

Analyse : $C_8H_{12}N_2O_2S$ = 200,26

Calc. %	C	47,98	H	6,04	N	13,99	S	16,01
Tr.		47,89		6,15		14,11		16,08

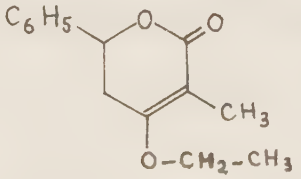
Spectre U.V. (éthanol) : λ_{max} = 256 mμ, ε = 5770.

Spectre I.R. : bandes à 3370 (F) et 3290 (m) : NH_2, 1720 (F) : C=O non conj., 1635 (m) : C=C, 1530 (F) : C=N, 1180 cm^{-1} (F) : C-O.

Spectre de RMN ($CDCl_3$) :

1,25 ppm	triplet	3H	J_{CH_3,CH_2} = 7 Hz	CH_3 du groupement éthyle
1,47 ppm	doublet	3H	J_{CH_3,H_b} = 7 Hz	CH_3
3,7 ppm	doublet de quadruplet	1H	J_{H_a,H_b} = 1 Hz ; J_{CH_3,H_b} = 7 Hz	H_b
4,17 ppm	quadruplet	2H	J_{CH_3,CH_2} = 7 Hz	CH_2 du groupement éthyle
5,8 ppm	singulet aplati	2H		NH_2
6,25 ppm	doublet	1H		H_a

Dihydro-5,6 éthoxy-4 méthyl-3 phényl-6 pyrone-2 :



42

A 8,2g (0,125 atome-g) de copeaux de Zn on ajoute goutte à goutte en agitant et en maintenant le reflux un mélange de 25g (0,1 mole) de bromo-4 éthoxy-3 méthyl-2 crotonate d'éthyle 40 et de 11g (0,104 mole) de benzaldéhyde en solution dans 18 cm^3 de benzène et 5 cm^3 d'éther. On poursuit l'agitation et le reflux pendant 5h. Le milieu réactionnel est devenu d'abord gris verdâtre

puis brun rouge. Après refroidissement on hydrolyse avec 100 cm^3 de solution saturée de chlorure d'ammonium, puis on extrait à l'éther. Après lavage de la phase étherée avec une solution saturée de NaCl, séchage sur sulfate de sodium, évaporation du solvant, on obtient 22,5g d'un mélange huileux contenant des cristaux. On isole par recristallisation dans l'éthanol 8,1g (Rdt = 35%) de pyrone 42 attendue.

Poudre cristalline incolore, F(éthanol) = 102-103° (Kofler).

Analyse : $C_{14}H_{16}O_3$ = 232,27

Calc. %	C 72,39	H 6,94
Tr.	72,92	6,47

Spectre U.V. (éthanol) : λ_{max} = 252 et 335 mμ
ε = 18500 et 1320 respectivement

Spectre I.R. : bandes à 1685 (F) : C=O conj., 1625 (F) : C=C Δ_3 1580 (f), 1550 (F) et 1495 (m) : C=C du groupement phényle, 745 (m) et 690 cm^{-1} (F) : phényle monosubstitué.

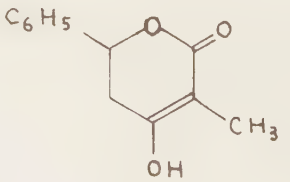
Spectre de RMN ($CDCl_3$) :

1,32 ppm	triplet	3H	méthyle du groupement éthyle J_{CH_3,CH_2} = 7 Hz
1,83 ppm	"	3H	méthyle du carbone 3, J_{CH_3,H_5} = 1,5 Hz
2,8 ppm	doublet de quadruplet	2H	méthylène du carbone 5 J_{CH_3,H_5} = 1,5 Hz ; J_{H_5,H_6} = 7,5 Hz
4,05 ppm	doublet de quadruplet (*)	2H	méthylène du groupement éthyle
5,3 ppm	doublet de doublet (**)	1H	H du carbone 6 J_{H_5,H_6} = 7,5 Hz
7,5 ppm	singulet	5H	C_6H_5

(*) Le décalage observé est de 2 Hz : il est probablement dû à la présence de 2 conformations s-cis et s-trans.

(**) La présence d'un doublet de doublet (décalage = 2 Hz) est dû au fait que le carbone 6 est asymétrique.

Dihydro-5,6 méthyl-3 hydroxy-4 phényl-6 pyrone-2 :



43

On chauffe au bain-marie pendant quelques minutes 2,32g (0,01 mole) de dihydro-5,6 éthoxy-4 méthyl-3 phényl-6 pyrone-2 42 dans 5 cm^3 d'acide iodhydrique (d = 1,7). Le mélange cristallise. On ajoute 50 cm^3 d'eau glacée. On essore, on reprend par de l'éther et on extrait la solution étherée par une solution saturée de bicarbonate de sodium. Par acidification par HCl, la pyrone 43 précipite. On essore 1,22g (Rdt = 60%) de poudre cristalline incolore. F(éthanol) = 216° décomposition (Kofler).

Analyse : $C_{12}H_{12}O_3$ = 204,22

Calc. %	C	70,57	H	5,92
Tr.		70,84		6,09

Spectre U.V. (éthanol) : λ_{max} = 251 mμ, ε = 8200

Spectre I.R. : bandes à 2640 (F) : OH énol, 1605 (FF) : β-dicétone sous forme énolique[88].

Spectre de RMN (deutéropyridine) :

2,2 ppm	singulet	3H	méthyle
3 ppm	multiplet	2H	méthylène
5,55 ppm	doublet de doublet (*)	1H	H du carbone 6 J_{H_5,H_6} = 6,5 Hz
7,5 ppm	multiplet	5H	C_6H_5
7,85 ppm	singulet		OH énol

(*) Le dédoublement (∂= 6 Hz) est dû au fait que le carbone 6 est asymétrique.

Semi-carbazone : poudre cristalline incolore

F(éthanol) = 165-170° décomposition (Kofler)

Analyse : $C_{13}H_{15}O_3N_3,H_2O$ = 279,29

Calc. %	C	55,90	H	6,14	N	15,05
Tr.		56,11		6,23		15,14

Spectre U.V. (éthanol) : λ_{max} = 275 mμ, ε = 17400

CHAPITRE IV - BIBLIOGRAPHIE

1 - W.B. Mors, M.T. Magalhaes et O.R. Gottlieb, Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, Springer Verlag Vienne, 1962, 20, 131.

2 - F. Keller et M.W. Klohs, Lloydia, 1963, 26, 1.

3 - a) R. Haensel, H. Rimpler et L. Langhammer, Fresenius'Zeitschrift für analytische Chemie, 1966, 218, 346.

b) R. Haensel, H. Rimpler et L. Langhammer, Arch. Pharm., 1967, 300, 157.

c) R. Haensel, D. Weiss et B. Schmidt, Arch. Pharm., 1968, 301, 369.

4 - a) W. Borsche, C.H. Meyer et W. Peitzsch, Chem. Ber., 1927, 60, 2113.

b) W. Borsche et W. Peitzsch, Chem. Ber., 1929, 62, 360.

c) " " " " , 1930, 63, 2414.

5 - F. Kögl et O.A. de Bruin, Rec. Tr. Chim. Pays-Bas, 1950, 69,729.

6 - K. Ziegler, W. Schumann et E. Winkelmann, Ann. , 1942, 551, 120.

7 - A. Wohl et K. Jaschinowski, Chem. Ber., 1921, 54, 480.

8 - E.B. Reid et W.R. Ruby, J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 1054.

9 - M.W. Klohs, F. Keller et R.E. Williams, J. Org. Chem., 1959, 24, 1829.

10 - D. Kostermans, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1951, 70, 79.

11 - K. Viswanathan et S. Swaminathan, Proc. Indian Acad. Sci., 1960, 52, 63. Chem. Abstr., 1961, 55, 4492.

12 - a) E.R.H. Jones et H.B. Henbest, J. Chem. Soc., 1950, 3628.

b) J.B. Brown, H.B. Henbest et E.R.H. Jones, J. Chem. Soc., 1950, 3634.

c) E.R.H. Jones et M.C. Whiting, J. Chem. Soc., 1949, 1419 et 1423.

d) E.M.F. Fowler et H.B. Henbest," " " , 1950, 3642.

13 - C. Schopf et K. Thierfelder, Ann., 1935, 518, 127.

14 - M. Julia et J. Pilard, Bull. Soc. Chim., 1964, 651.
J. Pilard, Thèse Ingénieur-Docteur, Paris, 1964.

15 - S. Gélin, Bull. Soc. Chim., 1968, 288.
S. Gélin et R. Gélin, Bull. Soc. Chim., 1969, 4091.

16 - G. Krämer et A. Pinner, Chem. Ber., 1870, 3, 388.

17 - G.A. Ropp, W.E. Craig et V. Raaen, Organic Syntheses, 1953, 33, 15.

18 - a) I.M. Heilbron, E.R.H. Jones et M. Julia, J. Chem. Soc., 1949, 1430.

b) M. Julia, Ann. Chim., 1950(12), 5, 595.

19 - S. Scott, R.A. Sanchez, R.L. Soulen et D.G. Kundiger, J. Org. Chem., 1967, 32, 2655.

20 - a) F. Pochat, A. Le Coq et E. Levas, C.R. Acad. Sci., 1966, 262C, 135.

b) F. Pochat et E. Levas, Bull. Soc. Chim., 1972, 3145 et 3151.

21 - K. Folkers et H. Adkins, J. Amer. Chem. Soc., 1931, 53, 1416.

22 - R.S. Rasmussen et R.R. Brattain, J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 1076.

23 - H.J. Backer et W. Meyer, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1926, 45,82.

24 - C. Sabaté-Alduy et J. Lematre, Bull. Soc. Chim., 1969, 4159.

25 - J. Elguero, R. Jacquier et G. Tarrago, Bull. Soc. Chim., 1967, 3772 et 3780.

26 - M. Julia et J.M. Surzur, Bull. Soc. Chim., 1956, 1626.

27 - L.I. Zakharkin et L.P. Sorokina, Izvest. Akad. Nauk SSSR Otdel. Khim. Nauk, 1958, 1445. Chem. Abstr., 1959, 53, 8130.

28 - M. Julia et J. Bullot, Bull. Soc. Chim. , 1960, 23.

29 - Varian Associates, High Resolution NMR Spectra Catalogue, 1962, 251.

30 - L. Pauling, The nature of the Chemical Bond, 3ème édition, Cornell University Press, Ithaca, New-York, 1960, p. 138, 224 et 260.

31 - H.B. Henbest, E.R.H. Jones et I.M.S. Walls, J. Chem. Soc., 1949. 2696.

32 - J.P. Marthe et S. Munavelli, Bull. Soc. Chim., 1963, 2679.

33 - V. Mark, C.H. Dungan, M. Crutchfield et J.R. Van Wazer, Topics in Phosphorus Chemistry, 1967, 5, 422-445.

34 - C.H. De Puy, C.E. Lyons et L.B. Rodewald, J. of Chemical and Engineering Data, 1966, 11, 102.

35 - R.L. Spriner, R.C. Fuson et D.Y. Curtin, Identification of Organic Compounds, Wiley, New-York, 1965, 152.

36 - M. F. Ansell et S.S. Brown, J. Chem. Soc., 1958, 2955.

37 - A.I. Scott, Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural products, Pergamon Press, New-York, 1964,
a) Règles d'absorption des énones, p. 58
b) p. 107.

38 - a) A. Browers, T.G. Halsall, E.R.H. Jones et A.J. Lemin, J. Chem. Soc., 1953, 2548.
b) E.J. Eisenbraun, Organic Syntheses, 1965, 45, 28.

39 - J.C. Salfeld et E. Baume, Chem. Ber., 1960, 93, 745.

40 - E. Brown et J.M. Conia, Bull. Soc. Chim., 1970, 1050.

41 - G. Dupont, R. Dulou et L. Audier, Bull. Soc. Chim., 1955, 1078.

42 - C.F.H. Allen et J.A. Van Allan, J. Amer. Chem. Soc., 1950, 75, 5165.

43 - J. March, Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms and Structure, Mc. Graw Hill Book Company, New-York, 1968, 283.

44 - A.E. Pohland et W.R. Benson, Chem. Rev., 1966, 66, 169.

45 - G.H. Alt et A.J. Speziale, J. Org. Chem., 1965, 30, 1407.

46 - A.G. Cook, Enamines, Marcel Dekker, New-York, 1969, 268.

47 - J. Dabrowski et K. Kamienska-Trela, Spectrochem. Acta, 1966, 22, 211.

48 - J. Deschamps, C.R. Acad. Sci., 1958, 246, 3065.

49 - M.A. Ogliaruso, M.G. Romanelli et E.I. Becker, Chem. Rev., 1965, 65, 261.

50 - R.S. Atkinson, Tetrahedron letters, 1970, 45, 3937.

51 - R. Stroemer et E. Asbrand, Chem. Ber., 1931, 64, 2797.

52 - a) Ph. E. Eaton, J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 2344 et 2454.
b) " " et S.A. Cerefice, J. Chem. Soc. D, 1970, 1494.

53 - J.R. Scheffer et B.A. Boire, Tetrahedron letters, 1969, 45, 4005.

54 - P.F. Casals, C. Plaisance et J. Wiemann, Bull. Soc. Chim., 1968, 4599.

55 - E. Ya. Gren et G. Ya. Vanag, Zh. Obshch. Khim., 1964, 34, 817. J. Gen. Chem. USSR, 1964, 34, 813. Chem. Abstr., 1964, 61, 1401e

56 - a) C.H. de Puy et E.F. Zaweski, J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 4920.
b) C.H. de Puy et P.R. Wells, J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 2909.

57 - H. Musso et D. Bormann, Chem. Ber., 1965, 98, 2774.
58 - G. Märkl, A. Roedig et V. Schaal, Chem. Ber., 1962, 95, 2852.
59 - C.F.H. Allen, Canadian J. Chem., 1967, 45, 1201.
60 - F.G. Cocu, G. Wolczunowicz, L. Bors et Th. Posternak, Helv. Chim. Acta, 1970, 53, 1511.
61 - N.D. Cheronis et J.B. Entrikin, Semimicro Qualitative Organic Analysis, Interscience, New-York, 1958, 238.
62 - P. Yates, N. Yoda, W. Brown et B. Mann, J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 202.
63 - J.B. Bredenberg, Acta Chem. Scand., 1959, 13, 1733.
64 - a) H.O. House et R.L. Wasson, J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 1488.
b) H.O. House et R.L. Wasson, J. Org. Chem., 1957, 22, 1157.
65 - R. Jacquier, M. Mousseron et S. Boyer, Bull. Soc. Chim., 1956, 1653.
66 - A.M. El-Abbady et S.H. Doss, Can. J. Chem., 1965, 43, 2408.
67 - R.L. Frank et H.K. Hall, J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 1645.
68 - M. Verzele, M. Acke et M. Anteunis, J. Chem. Soc., 1963, 5598. M. Acke et M. Anteunis, Bull. Soc. Chim. Belges, 1965, 74, 41.
69 - J.C. Bailar Jr., Inorganic Syntheses, Mc Graw-Hill Book Compan New-York et Londres, 1939, 1, 47.
70 - a) R. Criegee, Chem. Ber., 1931, 64, 264.
b) " " , E. Höger, G. Huber, P. Kruck, F. Marktscheffel et H. Schellenberger, Ann., 1956, 599, 81.
71 - A.O. Rogers, U.S. Patent 2460.536, Chem. Abstr., 1949, 43, 344
72 - E.D. Bergmann, D. Ginsburg et R. Pappo, Organic Reactions, John Wiley, New-York, 1959, 10, 179.
73 - C.R. Hauser et W.H. Puterbaugh, J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, 4756.
74 - M.H. Palmer et J.A. Reid, J. Chem. Soc., 1960, 931.
75 - J.P. Guetté, A. Horeau et J. Jacques, Bull. Soc. Chim., 1962, 2030.
76 - C.R. Hauser et D.S. Breslow, Organic Syntheses, 1955, Coll. Vol. 3, 408.
77 - R.H. Baker et F.G. Bordwell, " " " " Vol. 3, 141.

78 - E.E. Blaise et M. Maire, Ann. Chim. Phys., 1908, 15, 567.
79 - E.A. Mistryukov et N.D. Zelinskii, Izvest.Akad. Nauk SSSR Otdel. Khim. Nauk, 1961, 1512; Bull. Acad. Sci. USSR, 1961, 1406; Chem. Abstr., 1962, 56, 400a.
80 - M. Steude, Ann., 1891, 261, 30.
81 - N.L. Owen et N. Sheppard, Trans. Faraday. Soc., 1964, 60, 634.
82 - P. Cahill, L.P. Gold et N.L. Owen, J. Chem. Phys., 1968, 48, 1620.
83 - R.M. Lequan et M.P.Simonnin, Bull. Soc. Chim., 1970, 4419.
84 - A. Kirrmann et G. Oestermann, Bull. Soc. Chim., 1948, 168.
85 - V.V. Feofilatov et V.N. Zaitseva, Zh. Obshch. Khim., 1940, 10, 258.
86 - N.C. Deno et H. Chafetz, J. Org. Chem., 1954, 19, 2015.
87 - A.N. Nesmeyanov, R. Kh. Freidlina et L.I. Zakharkin, Quat. Rev., 1956, 10, 330.
88 - R.M. Silverstein et G.C. Bassler, Identification spectrométrique des composés organiques, Masson-Gauthier-Villars, Paris, 1968, 85 et 86.
89 - L.C. Behr, R. Fusco et C.H. Jarboe, The Chemistry of heterocyclic compounds, Pyrazolines, John Wiley, New-York, 1967, 22, 190.
90 - K. Dimroth et O. Luderitz, Chem. Ber., 1948, 81, 243.
91 - J.L. Aubagnac, J. Elguero et R. Jacquier, Bull. Soc. Chim., 1969, 3316.
92 - O. Wichterle et J. Vogel, Coll. Czechoslov. Chem. Communs, 1954, 19, 1197; Chem. Abstr., 1955, 49, 9636e.
93 - F. Arndt, Org. Syntheses, 1943, Coll. Vol. 2, 165.
94 - A.I. Vogel, Practical Organic Chemistry, 3ème édition, Longmans, Londres, 1956, p. 80 et 1037.
95 - H.A. Weidlich et G.H. Daniels, Chem. Ber., 1939, 72, 1590.
96 - Masanao Matsui et Yih-Shen Hwang, Proc. Japan Acad., 1966, 42, 488. Chem. Abstr., 1966, 65, 13641d.

- CONCLUSION -

A la fin de ce travail nous pouvons dire que les composés étudiés porteurs du groupement méthyldichlorovinylique se sont comportés en général différemment de leurs homologues sans méthyle tant du point de vue des propriétés spectrales (influence variable du groupement méthyle) que dans le domaine des transpositions allyliques ou des essais de cyclisation des α-styryl α'-dichlorovinyl cétones en milieu acide. Leurs comportements furent cependant identiques dans le cas des cétones α-acétyléniques α'-dichlorovinyliques, aboutissant à une nouvelle synthèse des hydroxy-4 pyrones-2.

ACADÉMIE DE PARIS

UNIVERSITÉ DE PARIS VI

4, Place Jussieu - 75230 PARIS-CEDEX 05

SERVICE DE LA SCOLARITE

Bureau des Enseignements du 3e cycle

TÉLÉPHONE 336-25-25 - 325-12-21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : D'ETAT

THESE DE : PHYSIQUES

NOM : Mademoiselle BINET DU JASSONNEIX

Prénoms : Claude

née le 10 Octobre 1932 à Paris Dépt : Seine

1ère THESE : " Sur des composés méthyldichlorovinyliques.Préparation et utilisation pour la synthèse de composés polyéniques,pyroniques et cyclopentèniques .

2e THESE (Propositions faites par l'Université) :

PRESIDENT.M.JULIA.M.
EXAMINATEURS.MM.MAITTE
GAUDEMAR

ACADÉMIE DE PARIS
UNIVERSITÉ PARIS VI

Vu et Approuvé

PARIS, le 3 JUILLET 1973

Le Président

de l'Université de PARIS VI

Sc. 3e c. 72-09